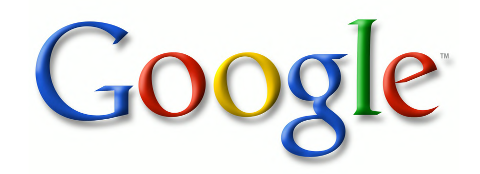


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

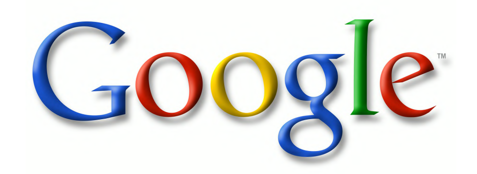
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

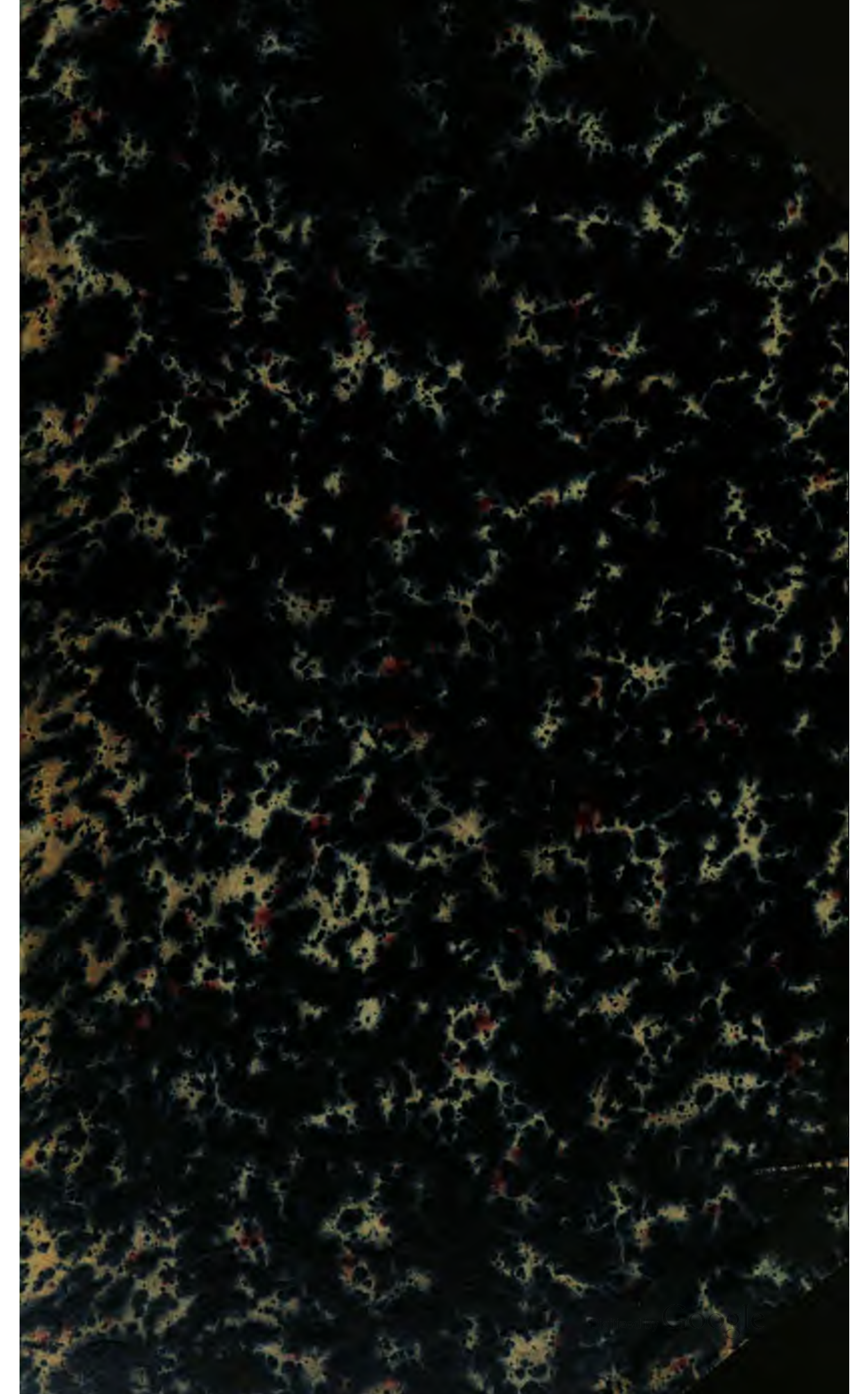
Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



AKA
0427
.C

HARVARD UNIVERSITY.



LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

132.

Exchange.

November 18, 1907.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3.a.69/4

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

HUNDERTFÜNFZEHNTER BAND.

WIEN, 1906.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN KLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CXV. BAND. ABTEILUNG IIb.

JAHRGANG 1906. — HEFT I BIS X.

(MIT 12 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1906.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

Digitized by Google

Digitized by Google

INHALT.

Digitized by Google

Seite

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

132

8 E. 8.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. I. UND II. HEFT.

JAHRGANG 1906. — JÄNNER UND FEBRUAR.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1906.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 1. und 2. Heftes, Jänner und Februar 1906, des CXV. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K 60 h — 2 M 60 pf.

Digitized by Google

NOV 18 1907

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. I. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über das Onocerin (Onocol)

(I. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1906.)

Allgemeiner Teil.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über das Ononin war mir von der Firma E. Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung »in Alkohol schwer lösliches Nebenprodukt bei der Ononindarstellung« ein hellbraun gefärbtes Pulver im Gewicht von über $^3/_4$ *kg* unentgeltlich überlassen worden.

Die nähere Untersuchung dieses Pulvers zeigte mir, daß es außer geringen Mengen Onon und einigen anderen nicht im reinen Zustande isolierten Substanzen, die teilweise Glykosidcharakter besitzen, vorwiegend Onocerin enthält.

Nachdem es mir gelungen war, eine verhältnismäßig einfache Methode zur Reingewinnung des Onocerins aufzufinden, schritt ich zum Studium dieses sonst wohl nur mit größeren Kosten in so beträchtlicher Menge erhältlichen Stoffes.

Eine etwas ausführlichere Arbeit über das Onocerin ist bereits vor 10 Jahren von H. Thoms[1] veröffentlicht worden.

Thoms stellte die Molekularformel der Verbindung mit $C_{26}H_{44}O_2$ fest und zeigte ferner, daß es ein zweisäuriger sekundärer Alkohol ist, denn er konnte durch Essigsäureanhydrid ein Diacetylprodukt und bei der Oxydation mit Chromsäure ein Diketon erhalten, dem er den Namen Onoketon beilegte.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., *29*, 2985 (1896).

Digitized by Google

Aus dem Onoketon erhielt er bei gemäßigter Oxydation Spuren von Essigsäure und Buttersäure (bloß durch den Geruch nachgewiesen) und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{40}O_2$ (oder $C_{20}H_{38}O_2$).

Bei der Oxydation mit überschüssiger Chromsäure in Eisessiglösung gelangte er zu einer amorphen Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_5$.

Thoms hatte die Oxydation des Onocerins, beziehungsweise Onoketons stets bei höherer Temperatur vorgenommen. Ich versuchte nun zunächst, durch systematische Oxydation in der Kälte einen Einblick in den Verlauf des Oxydationsprozesses zu erhalten.

Durch wässerige Chromsäurelösungen wird das Onocerin, wie schon Thoms feststellte, auch in der Hitze nur schlecht angegriffen, so daß ich zu Eisessig als Lösungsmittel greifen mußte. Onocerin ist zwar in kaltem Eisessig unlöslich, doch löst sich sein Oxydationsprodukt, das Onoketon, darin leicht auf, so daß die vollständige Oxydation hiedurch gesichert erscheint. Trotzdem ich unter den verschiedensten Bedingungen mit kleinen und großen Mengen von Chromsäure arbeitete, konnte ich Säuren von dem Kohlenstoffgehalt, wie Thoms sie fand, nie erhalten. Außer Onoketon, dessen Menge je nach den größeren oder kleineren Mengen des verwendeten Oxydationsmittels wechselte, erhielt ich stets eine amorphe Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_4$. Diese Säure ist, wie ich durch besondere Versuche fand, durchaus nicht als das Endprodukt der Oxydation aufzufassen, denn sie ist weiter oxydierbar, doch wird sie scheinbar von Chromsäure unter den gegebenen Bedingungen nur langsam angegriffen. Selbst bei beträchtlichem Überschuß an Chromsäure sinkt der Kohlenstoffgehalt nur wenig. Am besten ist es, auf 5 *g* Onocerin 10 *g* Chromsäure zu nehmen; doch ist es, wie erwähnt, von keinem besonderen Belang, wenn diese Menge etwas überschritten wird.

Die Säure ist aller Wahrscheinlichkeit nach zweibasisch, doch möchte ich ein abschließendes Urteil hierüber einer späteren Mitteilung vorbehalten, denn die neutralen Salze sind nur schwer erhältlich und bei einer amorphen Substanz ist jedenfalls Vorsicht doppelt geboten; ich habe deshalb in dieser

Digitized by Google

Abhandlung auch nur die Analyse des primären Silbersalzes, die, soviel ich beurteilen kann, unanfechtbar ist, mitgeteilt. Um zu sehen, ob heiße Chromsäure dasselbe Oxydationsprodukt liefert, wurde nun auch die Oxydation bei Siedehitze vorgenommen. Es entstand eine Säure, die, trotzdem sie in einigen Eigenschaften ganz wesentlich von der in der Kälte erhaltenen abwich, doch fast die gleiche Zusammensetzung zeigte. Der Kohlenstoffgehalt war hiebei etwas höher als der der Säuren, die bei gleichen Mengenverhältnissen in der Kälte entstanden waren; ich habe vorläufig der letzteren den Namen »Onocerinsäure«, der ersteren den Namen »Pseudoonocerinsäure« beigelegt. Auch die Pseudoonocerinsäure enthält mehr Kohlenstoff als die kohlenstoffärmere Säure von Thoms; letzterer hat jedenfalls einen noch größeren Überschuß an Chromsäure verwendet, denn ich konnte feststellen, daß auch bei der Oxydation in der Hitze eine langsame Abnahme des Kohlenstoffgehaltes stattfindet. Besonders betont sei jedoch, daß dieses Sinken erst nach Erreichen eines bestimmten Überschusses an Chromsäure eintritt; bis dahin erhält man konstante Werte.

Die Ermittlung des Zusammenhanges zwischen der Onocerin- und der Pseudoonocerinsäure bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten und möchte ich schließlich nur noch erwähnen, daß Thoms die Auffindung der Säure $C_{20}H_{40}O_2$ jedenfalls nur einem besonderen Umstande verdankte, denn mir gelang dies nie.

Die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel machte es unmöglich, die Bildung von Fettsäuren nachzuweisen, und versuchte ich deshalb, die Oxydation auf andere Weise zu bewerkstelligen.

Zunächst versuchte ich Salpetersäure; es gelang nach einem umständlichen Verfahren, die Entstehung von Essigsäure und Buttersäure festzustellen, doch waren die Mengen so klein, daß sie nur durch den Geruch erkannt werden konnten. Die Salpetersäure lieferte überdies amorphe Nitrosäuren von je nach der Arbeitsmethode und der Konzentration der Säure wechselnder Zusammensetzung; kalte rauchende Salpetersäure gab vorwiegend Dinitro-, heiße konzentrierte Salpetersäure Trinitroonocerinsäure.

Digitized by Google

Kaliumpermanganat wirkt in neutraler oder alkalischer Lösung selbst in der Hitze sehr schlecht auf das Onocerin ein, in saurer Lösung oxydiert es vollständig zu Kohlendioxyd und Wasser, war also ebenfalls zum genannten Zwecke unbrauchbar.

Ich habe deshalb schließlich noch die Oxydation mit Chromsäure in einer Lösung des Onocerins in konzentrierter Schwefelsäure versucht. Es war so in der Tat möglich, etwas größere Mengen von Essigsäure und Buttersäure[1] zu erhalten und sie deshalb auch genauer zu charakterisieren.

Der nebenbei gebildeten dunkel gefärbten, sauren Verbindung wurde keine besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da sie allem Anscheine nach keine wertvollen Aufschlüsse gegeben hätte.

Da also alle Oxydationen, die diesbezügliche Untersuchungen gestatten, die Entstehung von Essigsäure und Buttersäure ergaben, ist es wohl auch gerechtfertigt, die Bildung dieser Säuren bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung anzunehmen, so daß die betreffende Oxydationsgleichung dann lautet:

$$C_{26}H_{44}O_2+7\,O = C_2H_4O_2+C_4H_8O_2+C_{20}H_{30}O_4+H_2O.$$

Es soll nun zunächst meine Aufgabe sein, wenn möglich die Konstitution der Säure $C_{20}H_{30}O_4$ zu ermitteln; diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

Experimenteller Teil.

Verarbeitung des in Alkohol schwer löslichen Nebenproduktes bei der Gewinnung des Onocerins.

Eine größere Menge der genannten dunkel gelbbraun gefärbten Rückstände wurde zunächst mit viel (mehreren Litern) Wasser ausgekocht, hierauf filtriert und das Filtrat erkalten gelassen. Hiebei trat die Ausscheidung einer geringen

---

[1] Selbst bei quantitativer Oxydation sind nur geringe Mengen zu erwarten, so z. B. aus 5 *g* Onocerin 0·77 *g* Essigsäure und 1·1 *g* Buttersäure.

Digitized by Google

Menge (etwas weniger als 0·5 *g*) einer weißen, in mikroskopisch kleinen Nadeln kristallisierenden Substanz vom Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften des Onons[1] ein. Da außer diesem keine nennenswerte Menge irgend einer anderen Verbindung durch die Extraktion mit Wasser erhalten werden konnte, eine fraktionierte Kristallisation aus Alkohol oder einem anderen organischen Lösungsmittel bei der geringen Löslichkeit jedenfalls sehr kostspielig gewesen wäre, so wurde auf eine vollständige Zerlegung des Rohmaterials verzichtet und nur die Reingewinnung des, wie ein Vorversuch ergab, die Hauptmenge bildenden Onocerins ins Auge gefaßt. Nach mehreren diesbezüglichen Versuchen wurde die im folgenden beschriebene Methode als die zweckmäßigste erkannt.

50 *g* des Rohmaterials wurden in einem $1^1/_2$ *l* fassenden Kolben mit verdünnter Schwefelsäure (1000 cm^3 Wasser, 80 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure) mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die deutliche Zuckerreaktion gab, wurde abfiltriert und der Rückstand neuerdings mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, wobei nur noch schwache Färbung eintrat. Nach abermaligem Filtrieren wurde der Rückstand mit verdünnter Kalilauge übergossen und damit einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die abfiltrierte alkalische Lösung war dunkel gefärbt und gab beim Ansäuern dunkle amorphe Flocken, die nicht näher untersucht wurden. Der ungelöst gebliebene Anteil war nach dem Waschen mit Wasser blendend weiß, zeigte eigentümlichen Seidenglanz und bestand, wie der Schmelzpunkt (232°) lehrte, aus fast reinem Onocerin. Zur vollständigen Reinigung wurde das Onocerin aus kochendem Eisessig umkristallisiert.

Dieses Lösungsmittel ist der Verwendung von Alkohol oder Essigäther entschieden vorzuziehen, da das Onocerin darin weitaus leichter löslich ist. Aus einer Lösung in 1400 cm^3 heißem Eisessig schieden sich beim Erkalten 36 *g* Onocerin aus (in der Mutterlauge blieb nur eine geringe Menge), während diese Menge (nach Thoms) 14.400 cm^3 Alkohol erfordert hätte.

---

[1] Vergl. Monatshefte für Chemie, *23*, 138 (1902).

Digitized by Google

Das Onocerin war nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig vollkommen rein, zeigte den Schmelzpunkt 232° und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1741 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1793 *g* H_2O und 0·5137 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{44}O_2$ (Formel von Thoms)
C	80·47	80·41
H	11·44	11·24

Zu den bekannten Eigenschaften habe ich nur hinzuzufügen, daß das Onocerin sublimierbar ist; das sublimierte Onocerin besitzt einen durchdringenden Kampfergeruch, von dem es durch Umkristallisieren befreit werden muß.

Die Ausbeute aus 50 *g* Rückstand betrug im Durchschnitt etwas mehr als die Hälfte chemisch reines Onocerin.

Oxydation des in Eisessig suspendierten Onocerins durch Chromsäure (CrO_3) in der Kälte.

Bevor ich die einzelnen Versuche näher beschreibe, will ich zunächst allgemein den dabei eingeschlagenen Weg ausführlicher darlegen.

Die sorgfältig gewogene Onocerinmenge wurde in Eisessig suspendiert und dazu allmählich eine genau gewogene Menge von reiner Chromsäure, die in reinem Eisessig gelöst[1] war, hinzugefügt. Der Zusatz geschah stets so, daß eine Erwärmung, die besonders anfangs leicht eintritt, vermieden wurde; bei größeren Mengen Chromsäure waren demgemäß 2 bis 3 Tage erforderlich. Bald nach Zusatz der Chromsäure tritt grüne Färbung auf und das Onocerin geht allmählich in Lösung; meist waren bei 5 *g* Onocerin 3 *g* CrO_3 nötig, um Lösung zu bewirken.

Die Verarbeitung des Oxydationsproduktes war mit einiger Schwierigkeit verbunden, da Zusatz von Wasser wohl die

[1] Heiß gelöst und die Lösung wieder abgekühlt.

Digitized by Google

Ausscheidung einer festen Substanz bewirkt, diese aber so fein verteilt ist, daß die Filtration ungemein langsam vonstatten geht. Ausschütteln mit Äther entzieht nebst dem Oxydationsprodukt auch viel Essigsäure, so daß die weitere Verarbeitung erschwert wird; überdies wird auch von der sauren Flüssigkeit viel Äther zurückgehalten.

In einzelnen Fällen, wo die Filtration gar zu langsam vor sich ging, war ich trotzdem genötigt, mit Äther auszuschütteln. Die weitere Verarbeitung geschah dann in der Weise, daß der ätherische Auszug nach dem Abdestillieren des Äthers mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge geschüttelt wurde. Das Onoketon bleibt hiebei ungelöst, während die sauren Oxydationsprodukte in Lösung gehen und aus dem Filtrat durch Salzsäure in flockiger, leicht filtrierbarer Form gefällt werden. Die Reinigung des Onoketons geschah durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol, während die Säure durch wiederholtes Lösen in Natriumcarbonat und darauffolgendes Ausfällen mit Salzsäure gereinigt ward. Merkwürdig ist, daß erst mehrmalige Behandlung mit Sodalösung und Salzsäure ein chromfreies Produkt liefert.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß durch Neutralisation der ursprünglichen essigsauren Lösung mit Kalilauge und anschließende Übersättigung mit Salzsäure sofort eine rascher filtrierende Flüssigkeit erhalten werden kann, doch habe ich dieses Verfahren als zu kostspielig nicht angewendet.

Erster Versuch. 5 *g* Onocerin wurden mit 50 cm^3 Eisessig übergossen und allmählich eine Lösung von 2 *g* Chromsäure in 50 cm^3 Eisessig zugefügt. Hiebei blieb 1·6 *g* ungelöste Substanz zurück, die nach dem Umkristallisieren bei 232° schmolz, also unverändertes Onocerin war. Aus der essigsauren Lösung des Oxydationsproduktes konnte durch Wassser eine weiße Masse gefällt werden, die sich fast gar nicht in Kalilauge löste, denn der alkalische Auszug gab beim Ansäuern nur eine opaleszierende Flüssigkeit ohne wahrnehmbare gröbere Ausscheidung. Der in Alkalien unlösliche Anteil lieferte nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol 1·7 *g* fast reines Onoketon (Schmelzpunkt 184°), das durch weiteres Umkristallisieren ganz rein erhalten werden kann.

Digitized by Google

Vermutlich ist dem Onoketon noch eine geringe Menge eines anderen neutralen Oxydationsproduktes (vielleicht ein Monoketon?) beigemengt, das seine Reindarstellung so erschwert, daß mehrmaliges Umkristallisieren nötig ist. Die Isolierung eines solchen gelang aber der jedenfalls sehr geringen Menge wegen nicht.

Zweiter Versuch. 5 *g* Onocerin wurden in analoger Weise wie beim ersten Versuch mit 3 *g* Chromsäure oxydiert; hiebei war alles Onocerin in Lösung gegangen. Das Hauptoxydationsprodukt war auch in diesem Falle Onoketon (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigte es den auch von Thoms angegebenen Schmelzpunkt von 187°); Säure war nur in sehr geringer Menge entstanden.

Es dürfte sich deshalb empfehlen, bei der Darstellung von Onoketon die oben angegebenen Mengenverhältnisse einzuhalten.

Dritter Versuch. 5 *g* Onocerin wurden mit 6 *g* Chromsäure analog wie früher oxydiert. Auch diesmal war überwiegend Onoketon entstanden, überdies aber noch zirka 0·2 *g* einer weißen amorphen Säure, die zwischen 70 und 80° schmolz. Mehrmaliges Lösen in kalter Soda und darauffolgendes Ausscheiden mit Salzsäure änderte am Schmelzpunkte nichts, stets trat kein eigentliches Schmelzen, sondern nur ein allmähliches Zerfließen ein.

Die Säure ist in Wasser unlöslich, schmilzt auf heißem Wasser zu einer harzigen Masse, löst sich aber in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht auf. Wird zu der alkoholischen Lösung Wasser gesetzt, so bildet sich eine Emulsion, ähnlich wie bei einer Kolophoniumlösung. Beim Zerreiben wird die Säure sehr stark elektrisch, was das Zerkleinern wesentlich erschwert.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1737 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1444 *g* H_2O und 0·4578 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
C	71·87	71·86
H	9·24	8·98

Digitized by Google

Die Säure war also nicht identisch mit der von Thoms bei der Oxydation von Onocerin mit heißer Chromsäure gefundenen, denn Thoms fand in seiner Säure C = 68·29; 68·91 und H = 8·34; 8·93.

Vierter Versuch. 5 *g* Onocerin mit 10 *g* Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt war nun schon vorwiegend saurer Natur, Onoketon war nur in sehr geringer Menge vorhanden. Die Säure zeigte beim Schmelzen ein analoges Verhalten wie die im dritten Versuch erhaltene, nur erfolgte das Zerfließen diesmal zwischen 100 und 120° (bei einer neuen Darstellung zwischen 108 und 120°). Die sonstigen physikalischen Eigenschaften stimmten völlig mit denen der im dritten Versuch beschriebenen Säure überein; auch die Analyse führte zu fast denselben Werten.

I. 0·2569 *g* in Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·2069 *g* H_2O und 0·6717 *g* CO_2.

II.[1] 0·1924 *g* in Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1557 *g* H_2O und 0·5040 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
	I	II	
C	71·31	71·44	71·86
H	8·95	8·98	8·98

Zur näheren Charakterisierung der Säure, die Onocerinsäure heißen möge, wurde auch noch die Darstellung von Salzen versucht. Zu diesem Zwecke wurde etwas Säure in Ammoniak gelöst, die Lösung so lange über Schwefelsäure stehen gelassen, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war, und hierauf Silbernitratlösung zugefügt. Es entsteht ein weißer gallertartiger Niederschlag, der abfiltriert, gründlich gewaschen und schließlich getrocknet wurde, wobei er sich etwas dunkel färbte.

Die Analyse[2] führte zu folgenden Werten:

0·3177 *g* Silbersalz gaben 0·1048 *g* AgCl.

[1] Von einer anderen Darstellung herrührend.

[2] Die Analyse geschah in der Weise, daß das Silbersalz mit Salpetersäure zersetzt und in der salpetersauren Lösung das Silber bestimmt wurde.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{29}AgO_4$
Ag	24·76	24·49

Die Gewinnung eines Baryumsalzes auf analoge Weise scheiterte daran, daß kein Salz von konstanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Je nach der Dauer des Waschens mit Wasser wurden Salze von verschiedener Zusammensetzung (20·06, 21·03, berechnet für $[C_{20}H_{29}O_4]_2Ba$ 17·06%, für $C_{20}H_{28}O_4Ba$ 29·21%) gefunden und das Waschwasser reagierte stark alkalisch, so daß also jedenfalls Zersetzung stattgefunden hatte.

Immerhin scheint die Zusammensetzung dieser Baryumsalze darauf hinzudeuten, daß die Säure zweibasisch ist; ein abschließendes Urteil hierüber soll aber erst nach eingehenderer Untersuchung abgegeben werden.

Fünfter Versuch. 5 *g* Onocerin wurden mit 15 *g* Chromsäure oxydiert. Auch jetzt konnte noch eine allerdings sehr geringe Menge Onoketon erhalten werden.

Das Hauptprodukt war aber eine Säure von den physikalischen Eigenschaften (auch im Verhalten beim Schmelzen) der in den früheren Versuchen erhaltenen Onocerinsäure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1888 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1532 *g* H_2O und 0·4904 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
C	70·84	71·86
H	9·02	8·98

Es war also, offenbar infolge weitergehender Oxydation, eine geringe Abnahme des Kohlenstoffgehaltes eingetreten.

Sechster Versuch. 5 *g* Onocerin wurden mit 20 *g* Chromsäure (letztere diesmal in 100 cm^3 Eisessig gelöst) oxydiert. Diesmal konnte kein Onoketon erhalten werden, hingegen wurde wieder eine Säure mit den Eigenschaften der Onocerinsäure erhalten.

Digitized by Google

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·1859 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·4780 *g* CO_2 und 0·1487 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
C	70·12	71·86
H	8·88	8·98

Es hatte also abermals eine geringe Abnahme des Kohlenstoffgehaltes stattgefunden.

Oxydation des Onocerins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung bei höherer Temperatur.

Die Oxydation wurde in der Weise durchgeführt, daß zur kochend heißen Lösung des Onocerins in der zwanzigfachen Menge Eisessig[1] allmählich eine heiße Lösung von Chromsäure in Eisessig gesetzt wurde. Die Siedetemperatur bleibt hiebei infolge der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme stets erhalten. Die Abscheidung des Oxydationsproduktes geht hier in der Regel besser vor sich, da man beim Eingießen der heißen Flüssigkeit in kaltes Wasser meist einen ziemlich groben, rascher filtrierbaren Niederschlag erhält. Die weitere Verarbeitung geschah in der Weise, daß durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung die sauren Anteile gelöst wurden, während Onoketon zurückbleibt, das durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden kann.

Erster Versuch. 5 *g* Onocerin wurden mit 5 *g* Chromsäure oxydiert. Die Hauptmenge des Oxydationsproduktes war saurer Natur, Onoketon konnte nur in geringer Menge erhalten werden.

Die entstandene Säure ist amorph und im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ganz analog der Onocerinsäure. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 80° Erweichen ein und

[1] Der geringe ungelöst bleibende Anteil löst sich während der Oxydation rasch auf.

Digitized by Google

die Substanz schmilzt langsam zusammen, ohne jedoch einen deutlichen Schmelzpunkt zu zeigen. Neuerliches Lösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Salzsäure ändert hieran nichts, wohl aber ist die Raschheit des Erhitzens von Einfluß, indem bei langsamem Erhitzen das Erweichen schon früher beginnt.

In kalter Sodalösung ist die Säure zum Unterschiede von der Onocerinsäure nur zu einer trüben, opaleszierenden Flüssigkeit löslich, die beim Schütteln wie Seifenwasser schäumt. Beim Erwärmen tritt vollkommene Lösung unter gleichzeitiger Gelbfärbung ein; die Lösung trübt sich aber beim Erkalten wieder, ja manchmal erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte. Gegen Alkalien zeigt die Säure ähnliches Verhalten; es scheinen demnach schon die Alkalisalze in der Kälte schwer löslich zu sein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·1850 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1574 *g* H_2O und 0·4915 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$ Onocerinsäure
C	72·45	71·86
H	9·45	8·98

Es stimmt also auch die chemische Zusammensetzung sehr nahe mit der der Onocerinsäure überein; ich will vorläufig, bevor näherer Aufschluß über die Beziehungen der beiden Säuren gegeben werden kann, der bei der Oxydation in der Hitze erhaltenen den Namen Pseudoonocerinsäure beilegen.

Zweiter Versuch. 5 *g* Onocerin mit 15 *g* Chromsäure oxydiert. Es wurde lediglich ein saures Oxydationsprodukt erhalten, das sich in Aussehen, Löslichkeitsverhältnissen, Verhalten gegen Alkalien und deren Carbonate sowie beim Erhitzen in der Kapillare völlig identisch mit der Pseudoonocerinsäure verhielt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0·2107 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1717 *g* H_2O und 0·5594 *g* CO_2.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{30}O_4$
C	72·40	71·86
H	9·05	8·98

Demnach war auch die Elementarzusammensetzung die gleiche.

Dritter Versuch. 5 *g* Onocerin wurden mit 20 *g* Chromsäure oxydiert. Auch hiebei wurde eine Säure, die in fast jeder Beziehung mit der Pseudoonocerinsäure identische Eigenschaften aufwies, erhalten; nur das Erweichen trat hier schon etwas früher — bei 66° — ein und dementsprechend auch das vollständige Schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·1948 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1649 *g* H_2O und 0·5079 *g* CO_2.

II. (Nach nochmaligem Lösen in Natriumcarbonat und darauffolgendem Fällen mit Salzsäure.) 0·2350 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·2027 *g* H_2O und 0·6178 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{20}H_{30}O_4$
C	71·11	71·69	71·86
H	9·40	9·58	8·98

Es findet demnach auch bei der Oxydation in der Hitze bei Zusatz größerer Mengen Chromsäure ein allmähliches Sinken des Kohlenstoffgehaltes ein.

Oxydation des Onocerins mit Salpetersäure.

a) Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Onocerin.

4 *g* Onocerin wurden allmählich in rauchende Salpetersäure eingetragen; unter Zischen und Entwicklung roter Dämpfe findet Lösung der Substanz statt.

Das Reaktionsprodukt lieferte beim Eingießen in kaltes Wasser eine flockige Ausscheidung, die abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen wurde. Die trockene Substanz

Digitized by Google

wurde sodann in heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten der Lösung trat Ausscheidung einer geringen Menge amorpher Flocken, die unscharf bei 180° schmolzen, ein. Das Filtrat von diesem Körper gab beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Fällung, die, abfiltriert, gewaschen und getrocknet, ein gelbes amorphes Pulver darstellte, das in Natriumcarbonat beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlendioxyd mit rotbrauner Farbe löslich ist.

In Wasser ist die Verbindung selbst in der Hitze nur sehr schwer löslich, erteilt ihm jedoch gelbe Farbe; Alkohol und Eisessig nehmen schon in der Kälte große Mengen auf, Benzol zeigt selbst beim Erhitzen nur geringes Lösungsvermögen. Es gelang auf keine Weise, die Verbindung kristallisiert zu erhalten.

Beim Erhitzen tritt schon etwas oberhalb 100° allmähliche Zersetzung ein, denn die Substanz verliert beständig an Gewicht, färbt sich dunkler und sintert schon zwischen 120 und 130° zusammen. In der Kapillare erhitzt, tritt erst bei 165° stärkeres Sintern ein, bei 184° erfolgt stürmische Zersetzung. Auf Platinblech tritt beim Erhitzen starkes Aufblähen ein und es hinterbleibt schließlich eine äußerst voluminöse Kohle.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0·2463 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1340 *g* H_2O und 0·5028 *g* CO_2.

II. 0·2336 *g* trockene Substanz gaben 13·8 cm^3 N bei 19° und 739 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_4$
C	55·67	—	56·60
H	6·04	—	6·60
N	—	6·60	6·60

Die Verbindung zeigt demnach sehr nahe die Zusammensetzung einer Dinitroonocerinsäure.

b) Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1·4$).

5 *g* Onocerin wurden mit 50 cm^3 konzentrierter Salpetersäure übergossen. Hiebei trat allmählich die Entwicklung von

Digitized by Google

roten Dämpfen ein und auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich eine zusammenhängende spröde Haut, die langsam teilweise in Lösung geht. Es wurde nun neuerdings eine geringe Menge Salpetersäure hinzugefügt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wobei alles in Lösung ging; beim Erkalten trat aber wieder eine geringe Ausscheidung ein, von der abfiltriert wurde.

Das Filtrat gab beim Eingießen in kaltes Wasser einen Niederschlag *(N)*, der ebenfalls abfiltriert wurde. Um die Bildung von flüchtigen Fettsäuren nachzuweisen, wurde das Filtrat von *N* mit Kalilauge neutralisiert und so weit eingedampft, daß der größte Teil des Salpeters zur Ausscheidung kam. Der Rest der Salpetersäure wurde durch Kochen der Mutterlauge mit Ferrosulfat und Schwefelsäure am Rückflußkühler zerstört und die Flüssigkeit dann der Destillation unterworfen. Das saure Destillat liefert nach Neutralisation mit Baryumhydroxyd und darauffolgendem Eindampfen eine geringe Menge Rückstand, der nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure deutlich nach Essigsäure und Buttersäure riecht.

Der Niederschlag *N* wurde behufs Reinigung in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und die ausfallende Substanz durch Lösen in Soda und abermaliges Fällen mit Salzsäure weiter gereinigt.

In ihrem Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen gleicht die Verbindung völlig der mittels rauchender Salpetersäure erhaltenen. Die stürmische Zersetzung beim Erhitzen tritt aber erst bei etwas höherer Temperatur (185 bis 190°) ein.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

0·3685 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 25·4 cm^3 N bei 17° und 750 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{20}H_{28}(NO_2)_2O_4$	$C_{20}H_{27}(NO_2)_3O_4$
N	7·89	6·60	8·95

Der Wert liegt demnach zwischen den von der Dinitro- und der Trinitroonocerinsäure geforderten. Es wurde deshalb

Digitized by Google

eine neue Menge Onocerin mit konzentrierter Salpetersäure gleich von Anfang an auf dem Wasserbad erwärmt und das Erwärmen bis zur vollständigen Lösung fortgesetzt. Die weitere Verarbeitung des Oxydationsproduktes geschah wie früher. Schließlich wurde wieder ein gelbes Pulver erhalten, das die gleichen Lösungsverhältnisse zeigte, aber erst bei 210 bis 220° sich unter starker Gasentwicklung zersetzte.

Die Analyse ergab nun:

I. 0·2151 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1113 *g* H_2O und 0·4178 *g* CO_2.

II. 0·4111 *g* trockene Substanz gaben 31·6 *cm*³ N bei 20° und 742 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{27}(NO_2)_3O_4$
C	52·97	51·17
H	5·75	5·76
N	8·58	8·95

Die Verbindung zeigt demnach schon sehr nahe die Zusammensetzung der Trinitroonocerinsäure.

Verdünnte Salpetersäure wirkt nur schlecht auf das Onocerin ein, denn nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler konnte ein großer Teil unverändert zurückgewonnen werden.

Oxydation von in konzentrierter Schwefelsäure gelöstem Onocerin durch Chromsäure.

5 *g* Onocerin wurden mit 50 *cm*³ konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei es sich langsam mit gelbroter Farbe löst. Zu dieser Lösung wurde unter Umschütteln tropfenweise sehr langsam eine Lösung von 10 *g* Chromsäure in wenig Wasser gesetzt; stärkere Erwärmung wurde durch zeitweises Einstellen in kaltes Wasser hintangehalten. Nach mehrstündigem Stehen wurde in kaltes Wasser gegossen und von dem ausfallenden Niederschlage (*A*) abfiltriert. Das Filtrat riecht deutlich nach Essigsäure und Buttersäure und liefert bei der

Digitized by Google

Destillation ein stark saures Destillat. Letzteres wurde mit Barytwasser neutralisiert, überschüssiges Baryumhydroxyd durch Kohlendioxyd entfernt und dann zur Trockene verdampft.

Es hinterblieb eine im Verhältnis zu den sonst erhaltenen Ausbeuten nicht unbeträchtliche Menge Barytsalz, das mit heißem Alkohol behandelt wurde. Der alkoholische Auszug hinterließ nach dem Verdampfen des Alkohol sein Salz, das, mit Schwefelsäure übergossen, starken Buttersäuregeruch zeigte, während beim Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure der charakteristische Geruch des Ananasäthers erkennbar wurde. Das in Alkohol schwerer lösliche Baryumsalz ließ sich unschwer als Baryumacetat erkennen; Übergießen mit Schwefelsäure bewirkt das Auftreten eines starken Geruches nach Essigsäure, während durch Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Essigäther erhalten werden konnte.

Der vorhin erwähnte Niederschlag *A* besitzt eine dunkelbraune Farbe, ist amorph und in Natriumcarbonat fast vollständig löslich; aus dieser Lösung wird er durch Mineralsäuren wieder gefällt. Von einer näheren Untersuchung wurde Abstand genommen, da sie wenig aussichtsvoll erschien.

Oxydation von Onocerin mit Kaliumpermanganat.

0·5786 *g* trockenes Onocerin wurden mit 60 cm^3 Wasser und 20 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und allmählich eine Kaliumpermanganatlösung, die im Liter 32 *g* gelöst enthielt, zugefügt. Unter starker Gasentwicklung trat Entfärbung des Kaliumpermanganates[1] ein, die erst nach Zugabe von 190 cm^3 ihren Stillstand erreichte; für die vollständige Oxydation der angewandten Onocerinmenge zu Kohlendioxyd und Wasser berechnen sich rund 200 cm^3 der genannten Permanganatlösung.

---

[1] Trotz der großen Schwefelsäuremenge kam es doch zu einer geringen Ausscheidung von Braunstein.

Digitized by Google

Daß das entstehende Gas tatsächlich Kohlendioxyd ist, konnte durch Einleiten in Barytwasser direkt bewiesen werden.

Wurde an Stelle der sauren Permanganatlösung eine neutrale oder alkalische benutzt, so trat selbst nach vielstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nur unbedeutende Reduktion ein.

Auch konnte fast alles Onocerin wieder zurückgewonnen werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über das Verhalten des Schwefels zu Kaliumchromat und zu Kaliumbichromat

von

Kamillo Brückner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. R. Přibram an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1906.)

Seit einiger Zeit mit einer systematischen Untersuchung der reduzierenden Wirkungen des Schwefels beschäftigt, wurde ich auf eine aus dem Jahre 1820 stammende Abhandlung von Lassaigne[1] aufmerksam, deren Resultate in die verschiedenen Handbücher[2] Eingang gefunden haben, ohne, wie es scheint, später nachgeprüft worden zu sein.

Lassaigne wurde bei seinen Versuchen von der Absicht geleitet, durch Zusammenschmelzen von Kaliumchromat und Schwefel zum Chromsulfid zu gelangen, konnte aber nur Chromoxyd auffinden und hat auf diese Weise eine Methode der Darstellung dieses Oxydes geschaffen. Nach einer Schlußbemerkung in der Originalabhandlung hat Lassaigne Pyrochromat verwendet. Im wässerigen Auszuge des Reaktionsproduktes fand er Kaliumsulfat und Kaliumsulfid, während das Chromoxyd als Rückstand hinterblieb.

Döpping,[3] welcher als erstes Reaktionsprodukt unterschwefligsaures Kali annimmt, war bestrebt, diese Reaktion auch für eine Methode zur Darstellung des Thiosulfates heranzuziehen, was ihm aber nicht gelang. Er erreichte seine Absicht

---

[1] Lassaigne, Ann. chim. phis., 2 série, Bd. 14, p. 299.

[2] Handbücher: Dammer, Gmelin-Kraut, Fehling, Würtz u. s. f.

[3] Döpping, Ann. chem. u. pharm., Bd. 46, p. 172.

Digitized by Google

erst auf diese Weise, daß er in wässeriger Lösung Kaliumpentasulfid mit neutralem Kaliumchromat in der Wärme digerierte. Dies erklärt aber auch, weshalb man im wässerigen Auszuge des Reaktionsproduktes von Kaliumchromat und Schwefel Thiosulfat finden kann.

Auf Grund der Angaben von Lassaigne hat Gmelin[1] die Wechselwirkung von Schwefel und Chromat in folgender Weise dargestellt:

$$8K_2 \cdot O_2 \cdot CrO_2 + 20S = 5K_2 \cdot O_2 \cdot SO_2 + 3K_2S_5 + 4Cr_2O_3.$$

Es ist jedoch die Ansicht Döpping's von vornherein wahrscheinlich und sie wurde auch durch meine Versuche bestätigt. Die Gmelin'sche Gleichung kann nur als ein Ausdruck des Anfangs- und Endstadiums und dies nur unter gewissen Bedingungen aufgefaßt werden. Um über den Reaktionsverlauf möglichste Klarheit zu gewinnen, wurden die Experimente etwas weiter ausgedehnt und das Verhalten des Schwefels nicht allein Kaliumchromat und Kaliumbichromat gegenüber, sondern auch in Bezug auf Chromoxyd, Chromtrioxyd, entwässertes Chromsulfat und Kalichromalaun studiert.

1. Chromoxyd und Schwefel.

Lassaigne[2] fand, daß bei Weißglut keine Reaktion zwischen Chromoxyd und Schwefel erfolgt. Ein von mir angestellter direkter Versuch hat dies bestätigt und gezeigt, daß auch bei heller Rotglut noch keine Wechselwirkung stattfindet.

2. Chromtrioxyd und Schwefel.

Das Gemisch Chromtrioxyd und Schwefel bildet sich unter Feuererscheinung beim Erhitzen im Tiegel der Hauptsache nach zu grünem Chromoxyd um; daneben treten kleine Mengen von Chromsulfid auf, welche durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure nachgewiesen wurden.

---

[1] Gmelin-Kraut, Handbuch, II_2, 1897, p. 340.

[2] Lassaigne, Gmelin-Kraut, II_2, p. 283.

Digitized by Google

3. Chromsulfat und Schwefel.

Wie von mir in einer früheren Abhandlung bereits berichtet wurde, liefern diese zwei Stoffe, miteinander in fein gepulvertem Zustand innig gemengt und erhitzt, schwarzes Chromsulfid.[1]

4. Kaliumchromalaun und Schwefel.

Durch Wechselwirkung derselben entsteht Chromsulfid. Das Reaktionsprodukt ist grauschwarz. Gewöhnlich findet man, wenn Luftzutritt möglich war, an jenen Stellen, wo am stärksten erhitzt wurde, Chromoxyd. Wird andauernd erhitzt, dann erhält man nur Kaliumsulfat und Chromoxyd als Endprodukte. In allen Fällen ist im wässerigen Auszuge nur Kaliumsulfat anzutreffen. Mit dem rückständigen Chromsulfid scheint noch Kaliumsulfid kombiniert zu sein, denn nachdem dasselbe bis zum vollständigen Verschwinden jeder Kaliumreaktion gewaschen war, konnte nach dem Auflösen des Chromsulfides in konzentrierter Salpetersäure von neuem ein Kaliumgehalt nachgewiesen werden.

5. Kaliumchromat und Schwefel.

Schwefel wurde im Verhältnisse zum Sauerstoff des Chromates (K_2CrO_4) stets im Überschuß angewendet. Um in die Phasen des Reaktionsverlaufes einen Einblick zu gewinnen, wurde die Reaktion in drei verschiedenen Stadien unterbrochen und nach dem Erkalten des Gemisches die Analyse vorgenommen. Die einzelnen Stadien sind im folgenden mit *a), b), c)* bezeichnet.

a) Beim ersten Versuche wurde nur kurze Zeit erhitzt, so daß noch unveränderter Schwefel vorhanden war. Das Produkt gab nach dem Anhauchen einen deutlichen Geruch nach Schwefelkalium. Um eine Einwirkung des Schwefelkaliums auf das noch erhaltene Kaliumchromat zu verhindern, wodurch Thiosulfat gebildet werden könnte,[2] wurde das erstere mit absolutem Alkohol aufgenommen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XXVII, p. 52.

[2] Döpping, l. c.


Digitized by Google

Der absolute Alkohol entzieht dem Produkt auch den Schwefel, während Kaliumsulfat, Kaliumchromat und eventuelles Kaliumthiosulfat ungelöst bleiben. Der Schwefel wurde mit Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt und im Filtrat das Polysulfid sowohl an der Zersetzung mit Salzsäure erkannt als auch mit Silbernitrat nachgewiesen. Die Substanz wurde so lange mit Alkohol behandelt, als die Lösung noch auf Sulfid reagierte. Der von Alkalisulfid befreite Rückstand, mit Wasser behandelt, gab an dasselbe Kaliumsulfat und Kaliumchromat ab. Kaliumthiosulfat konnte nicht vorgefunden werden. Die Analyse des wässerigen Auszuges wurde in der Weise ausgeführt, daß man die Lösung mit Baryumnitrat versetzte, wobei eine Fällung von Baryumsulfat und Chromat erfolgte. Das Baryumthiosulfat hätte dann in der Lösung seiner Löslichkeit gemäß verbleiben müssen, was aber nicht der Fall war. Der gewaschene Baryumniederschlag liefert, mit Salzsäure behandelt, Chromat einerseits, das in Lösung geht, und das in Salzsäure beständige Sulfat.

Der Rückstand des wässerigen Auszuges entwickelte mit konzentrierter Salzsäure Schwefelwasserstoff, der zum Teile noch von Spuren vorhandenen Kaliumsulfides herrührt, teils aber in der Zersetzung des bei der Reaktion entstandenen Chromsulfides seinen Ursprung hat.

Um rascher zum Ziele zu gelangen, kochte ich die Masse so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als noch Schwefelsäurereaktion eintrat, und hierauf behandelte ich nach mehrmaligem Waschen mit Wasser mit konzentrierter Salpetersäure. Es erfolgte bereits in der Kälte nach einiger Zeit eine Reduktion der Salpetersäure, während Chromoxyd in Lösung ging. In derselben war außer dem Chrom noch Schwefelsäure und Kalium auffindbar. Es scheint, daß Chromsulfid mit Kaliumsulfid kombiniert ist. Dieser Fall wurde bereits bei Kaliumchromalaun[1] angedeutet. Diese Bildung von Chromsulfid wird in der Literatur nicht erwähnt und dürfte somit unbekannt geblieben sein. Als auch in konzentrierter Salpetersäure unlöslicher Rückstand bleibt Chromoxyd.

---

[1] Siehe oben.

Digitized by Google

b) Im zweiten Fall erhitzte ich so lange, bis sich der überschüssige Schwefel vollständig verflüchtigte. Das Reaktionsprodukt war schön schwarz und lieferte an den absoluten Alkohol kein Alkalisulfid mehr. Der wässerige Auszug wies nur Kaliumsulfat und Kaliumchromat auf. In den Salzsäureauszug ging unter Schwefelwasserstoffentwicklung Chrom und Kalium in Lösung. Es wurde wieder so lange mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Spur von Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Der so präparierte Rückstand wurde schließlich wieder mit konzentrierter Salpetersäure versetzt. Während das schwarze Chromsulfid sich unter Reduktion der Salpetersäure löste, hinterblieb ein Rückstand von Chromoxyd, dem etwas Schwefel beigemengt war. Die Salpetersäurelösung enthielt Schwefelsäure, Chrom und Kalium. Aus dem Angeführten folgt somit, daß, während das durch absoluten Alkohol ausziehbare Kaliumsulfid bei andauerndem Erhitzen durch Rückoxydation zerstört wird, das Chromsulfid weniger angegriffen wird.

c) Glüht man noch stärker, so schreitet die teils durch das noch rückständige Chromat, teils durch Luftzutritt bewirkte Oxydation weiter fort und man erhält neben Chromoxyd noch geringe Mengen unzersetzten Chromsulfides und Chromates, während das ganze Kalium in Form von Kaliumsulfat zum Vorschein kommt. Durch andauerndes starkes Glühen kann man die Reaktion nach der Seite zu Ende führen, daß nur Chromoxyd und Kaliumsulfat gebildet werden.

Kaliumbichromat und Schwefel.

Die Reaktion zwischen diesen zwei Körpern verläuft unter denselben Bedingungen in ähnlicher Form wie jene von Kaliumchromat (K_2CrO_4) und Schwefel; nur tritt hier zufolge des größeren Sauerstoffgehaltes der Oxydationsvorgang mehr hervor, so daß die Reaktion derjenigen ähnlich ist, welche zwischen Chromtrioxyd und Schwefel vor sich geht.

Man ersieht aus dem Vorhergehenden, daß es einerseits nicht gleichgültig ist, in welchen Stadien man die Reaktion unterbricht, weil man bei verschiedenen Phasen des Prozesses


Digitized by Google

auf differente Ergebnisse stößt. Andrerseits geht daraus hervor, daß es gleichgültig ist, ob der Sauerstoff bereits in der zur Wirkung gebrachten Chromverbindung in größeren Mengen vorhanden ist oder nachträglich durch Luftzutritt zugeführt wird. Schließlich ergibt sich, daß zur Darstellung des Chromsulfides nur Kaliumchromat, nicht aber Kaliumbichromat geeignet ist; als Nebenprodukt läßt sich Kaliumpolysulfid gewinnen; nur ist dabei Luftzutritt zu vermeiden. Für die Chromoxyddarstellung empfiehlt sich hingegen das Kaliumbichromat und ist es geraten, gegen das Ende der Reaktion bei Luftzutritt zu arbeiten.

Für den Reaktionsverlauf lassen sich aus dem Vorstehenden einige Anhaltspunkte gewinnen: Primär dürften sich Kaliumsulfid und Kaliumthiosulfat bilden, während das im Chromat enthaltene Chromtrioxyd zu Chromoxyd und teilweise zu Chromsulfid umgesetzt wird. Das Thiosulfat, welches bereits bei einer Temperatur zwischen 200 bis 225° eine Zersetzung nach der Richtung der Polysulfid- und Sulfatbildung erfährt, erhält sich während des Reaktionsverlaufes aus diesem Grunde nicht und man ist daher nur im stande, seine beständigeren Spaltungsprodukte analytisch zu isolieren. Der Wechselwirkung des Chromoxydes und Trioxydes mit dem auf diese Art entstandenen Kaliumsulfid verdankt ein anderer Teil des Chromsulfides seine Entstehung, was namentlich durch einen Versuch von Berzelius[1] gestützt wird. Weniger wahrscheinlich ist die Einwirkung des Schwefels auf das fertig gebildete Chromoxyd, welches von demselben nicht angegriffen wird, während dagegen sein Hydrat und das Sulfat einer solchen Einwirkung unterliegen.

Das Eintreten der Oxydation bei weiterem Glühen macht es auch begreiflich, warum nach vollständiger Verflüchtigung des Schwefels kein freies Kaliumsulfid mehr vorzufinden ist und das Chromsulfid in Chromoxyd überführt wird. In diesem Stadium hat aber Lassaigne seine Reaktionsprodukte beobachtet und deshalb bloß Chromoxyd, aber kein Chromsulfid vorfinden können.

---

[1] Berzelius, Gmelin-Kraut, Handbuch, II_2, p. 306.


Digitized by Google

Über ein Silicid des Thoriums und eine Thoriumaluminiumlegierung

von

Otto Hönigschmid.

Aus dem Laboratorium des Prof. Moissan an der Universität in Paris.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1906.)

Es war zu erwarten, daß das Thoriumoxyd durch Silicium bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens reduziert werde. Ich stellte diesbezügliche Versuche an, hoffend, auf diesem Wege zu dem bisher nicht bekannten Silicid des Thoriums gelangen zu können.

Es ergab sich, daß trotz Anwendung eines bedeutenden Überschusses an Silicium — für 1 Molekül ThO_2 4 Atome Silicium — stets neben gebildetem Silicid nicht unbeträchtliche Mengen von Oxyd unreduziert blieben. Das innige Gemenge von Thoriumoxyd und Silicium wurde zu Pastillen gepreßt und in einem Schiffchen aus Magnesia im elektrischen Röhrenofen Moissan's erhitzt. Bei Anwendung von zirka 700 Ampere und 100 Volt vollzieht sich die Reaktion bei einer so hohen Temperatur, daß das Magnesiaschiffchen schmilzt. Das so erhaltene Produkt hat die Farbe und das metallische Aussehen geschmolzenen Siliciums. Durch Kalilauge läßt sich das nicht zur Reaktion gelangte Silicium entfernen und es bleibt dann ein graues Pulver zurück, welches unter dem Mikroskop metallische Kristallflitter neben viel Thoriumoxyd erkennen läßt. Eine Trennung des Silicides vom Oxyd ist nicht möglich, da ersteres von allen anorganischen Säuren angegriffen wird, während letzteres sich nur in konzentrierter Schwefelsäure bei 250° langsam auflöst.

Digitized by Google

Da zu erwarten war, daß auf diesem Wege wegen der zu hohen Reaktionstemperatur nur schwierig ein reines Produkt zu erhalten sei, so versuchte ich, das Silicid in einem metallischen Lösungsmittel zu kristallisieren, welches leicht durch chemische Reagenzien zu entfernen ist, die ersteres unangegriffen lassen. Die elegante Methode P. Lebeau's,[1] die es ihm gestattete, mit Hilfe des Kupfersiliciums die Silicide der Eisengruppe in absolut reinem Zustande darzustellen, ist leider in meinem Falle nicht anwendbar, da das Kupfersilicid nur von Salpetersäure gelöst wird.

Hingegen ermöglichte es mir die Anwendung von Aluminium, welches das Silicium auflöst, ohne mit ihm in Reaktion zu treten, ein kristallisiertes Thoriumsilicid darzustellen. Gleichzeitig bildet sich eine geringe Menge einer Thoriumaluminiumlegierung, deren Kristalle von denen des Silicides gänzlich verschieden sind.

Zur Darstellung des Thoriumsilicides verfuhr ich zunächst so, daß ich ein Gemenge von Thoriummetall mit Silicium und etwa der fünffachen Menge beider an Aluminium bei der höchsten Temperatur des Mermetofens — also bei zirka 1000° — im Vakuum erhitzte. Die beiden Metalle sowie das Silicium wurden in Pulverform innig gemischt, zu kleinen Zylindern gepreßt und in einem Porzellanschiffchen zur Reaktion gebracht. Das Aluminium schmolz zu Reguli zusammen, die mit brillanten Kristallen durchsetzt sind, während etwaiges Thoriumoxyd und überschüssiges Silicium in leicht entfernbarer Schlacke blieb. Das Aluminium sowie darin aufgelöstes Silicium wurde durch Behandlung mit zehnprozentiger Kalilauge auf dem Wasserbad in Lösung gebracht und so das Silicid in Form quadratischer Kristallamellen isoliert.

Die Methode war zur Darstellung größerer Mengen der neuen Verbindung zu umständlich, da sie die Bereitung des Thoriummetalles voraussetzte, das durch Reduktion des Chlorides mit Natrium erhalten worden war. Ich versuchte deshalb, beide Reaktionen zu vereinigen, ersetzte aber das kostbare Thoriumchlorid durch das leicht darstellbare Kalium-

---

[1] P. Lebeau, Ann. de Ch. et Ph., *8*, 1, 553 (1904).

Digitized by Google

thoriumfluorid und nahm die Reduktion mit Aluminium in Gegenwart von Kaliumfluosilikat vor.

Hiezu wurden 15 *g* Kaliumthoriumfluorid mit 60 *g* Kaliumfluosilikat in einem feuerfesten Tontiegel gemischt, in das Gemenge 50 *g* Aluminium in Form haselnußgroßer Stücke verteilt und das Ganze während einer halben Stunde auf die höchste Temperatur des Perrotofens erhitzt. Der Tiegel wurde im geschlossenen Ofen langsam abkühlen gelassen, da dann das Silicid in wohlausgebildeten Kristallen erhalten werden konnte. Am Boden des Tiegels fand sich ein Aluminiumregulus, reichlich durchsetzt von metallischen Kristallen.

Die Auflösung des Aluminiums und überschüssigen Siliciums in Kalilauge geht ziemlich langsam vor sich, da sich nach kurzer Einwirkung der Lauge der Regulus mit einer Aluminiumhydratgallerte bedeckt, die durch ganz verdünnte Salzsäure entfernt werden muß. Das aufgesammelte Silicid wird nochmals mit Kalilauge und verdünnter Salzsäure und schließlich mit Alkohol gewaschen.

Es wird auf diese Weise in Form großer quadratischer Kristallamellen erhalten, deren Farbe und metallisches Aussehen an sehr reinen Graphit erinnern. Sein spezifisches Gewicht ist bei 16° C. 7·96.

Chemische Eigenschaften. Das Thoriumsilicid wird von Wasserstoff bei Rotglut nicht angegriffen. Es brennt mit hellem Aufleuchten in Fluor bei gelindem Anwärmen, desgleichen in Chlor bei einer unterhalb Rotglut liegenden Temperatur. Brom und Jod greifen es bei noch erhöhterer Temperatur an ohne Feuererscheinung.

In Sauerstoff erhitzt, verbrennt es mit blendendem Lichte. Es entzündet sich an der Luft bei Rotglut nur, wenn es fein gepulvert ist. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich an der Luft nicht.

Es brennt mit Feuererscheinung in Schwefel- und Selendampf bei der Siedetemperatur dieser Elemente, desgleichen im Chlorwasserstoffgas bei Rotglut.

Die verdünnten oder konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren lösen das Silicid langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch hingegen in der Hitze. Doch verläuft die Auflösung

Digitized by Google

nicht vollständig, da in Flußsäure die Bildung von unlöslichem Thoriumfluorid, in Salzsäure Ablagerung von Kieselsäure bald die Reaktion verlangsamt. Sowohl das gebildete Fluorid wie die Kieselsäure bewahren die Form der Silicidkristalle, welche unter dem Mikroskop einen metallischen Kern, umgeben von einer durchsichtigen Schicht, zeigen.

Salpetersäure, sowohl verdünnt wie konzentriert, greift das Silicid nur langsam an, noch langsamer konzentrierte Schwefelsäure, während dieselbe verdünnt ein gleiches Verhalten zeigt wie die Salzsäure.

Das Silicid bleibt unangegriffen durch zehnprozentige Kalilauge, verbrennt hingegen in geschmolzenem Kali- oder Natronhydrat unterhalb Rotglut mit heller Feuererscheinung.

Geschmolzenes Kaliumbisulfat löst nur langsam bei Rotglut.

Analyse. Die Analyse des Silicides, die nach drei verschiedenen Methoden ausgeführt wurde, bot einige Schwierigkeiten, welche nicht ohne Einfluß auf die erhaltenen Resultate, namentlich was die Zahlen für das Silicium betrifft, blieben.

Erste Methode. Eine abgewogene Menge der Substanz wurde mit Königwasser längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Die Kieselsäure setzte sich dabei in Form eines grauen, anscheinend kristallinischen Rückstandes ab. Die Lösung samt Rückstand wurde zur Trockene gedampft und behufs Unlöslichmachung der Kieselsäure bei 120° getrocknet. Das Thorium wurde durch verdünnte Salzsäure gelöst, mit Oxalsäure gefällt und als Oxyd gewogen. Wird die vorher abgeschiedene Kieselsäure nach dem Glühen mit Flußsäure abgedampft, so hinterbleibt ein kleiner Rückstand von Thoriumfluorid, welches mit der Hauptmenge des Oxydes vereinigt und gewogen wird. Im Filtrat der Thoriumoxalatfällung findet sich eine geringe Menge von Aluminium. Um dieses zu fällen, wurde vorher die Oxalsäure durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure zerstört.

Zweite Methode. Um das Thorium und Aluminium genau bestimmen zu können, wurde eine gewogene Substanzmenge in einem Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure gelöst. Die Reaktion verläuft sehr heftig, weshalb es sich

Digitized by Google

empfiehlt, sie durch Zusatz von Wasser zu mäßigen. Das Thorium wird dabei in unlösliches Thoriumfluorid verwandelt, welches aber durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure leicht in lösliches Sulfat übergeführt werden kann. Wird zur Lösung des Thoriumsulfates Eiswasser angewandt, so erreicht man dadurch leicht eine Trennung des Thoriums von dem vorhandenen schwer löslichen Aluminiumsulfat. Löst man hingegen das Sulfatgemenge in viel heißem Wasser, so wird das Aluminium nach dem bei der ersten Analysenmethode besprochenen Verfahren bestimmt. Das Silicium kann nach dieser Methode nur aus der Differenz berechnet werden. Da aber das Filtrat der Aluminiumfällung nach dem Abdampfen und Glühen keinen Rückstand läßt, das zur Analyse verwendete Silicid also außer den für Thorium und Aluminium gefundenen Mengen und dem mit Flußsäure verflüchtigten Silicium keinerlei weitere Bestandteile enthält, so können die für Silicium berechneten Prozentzahlen als zuverlässig betrachtet werden.

Dritte Methode. Schließlich wurde das Silicid für die Analyse durch Behandlung mit Kali- oder Natronhydrat in Lösung gebracht. Da aber die Reaktion zwischen Silicid und Alkalihydrat bei der Schmelztemperatur derselben sehr heftig unter Entzündung und Bildung unlöslichen Thoriumoxydes verläuft, so wurde sie durch Zusatz von Wasser gemäßigt. Die abgewogene Substanz wurde in einen Silbertiegel gebracht, einige Stückchen reinsten Natriumhydrates hinzugefügt und das Ganze mit etlichen Tropfen Wasser durchfeuchtet. Bei gelindem Erhitzen mit kleiner Flamme vollzieht sich die Reaktion verhältnismäßig ruhig. Es bietet nur einige Schwierigkeiten, den Moment zu treffen, wo alles Silicid zersetzt, jedoch noch nicht unlösliches Thoriumoxyd gebildet ist. Um vollständige Aufschließung bei verhältnismäßig niederer Temperatur zu erreichen, muß das Silicid in Form eines äußerst feinen Pulvers angewandt werden.

Diese verschiedenen Analysenmethoden gaben folgende Resultate:

1. $0 \cdot 4000\,g$ Silicid gaben nach der ersten Methode $0 \cdot 3650\,g$ ThO_2; $0 \cdot 1578\,g$ SiO_2 und $0 \cdot 0045\,g$ Al_2O_3.

Digitized by Google

2. 0·5469 *g* Silicid gaben nach der dritten Methode 0·4996 *g* ThO_2; 0·2221 *g* SiO_2 und 0·0062 *g* Al_2O_3.
3. 0·5206 *g* Silicid gaben nach der zweiten Methode 0·4760 *g* ThO_2 und 0·0084 *g* Al_2O_3.
4. 0·3543 *g* Silicid gaben nach der zweiten Methode 0·3243 *g* ThO_2 und 0·0083 *g* Al_2O_3.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $ThSi_2$
Th	80·2	80·3	80·4	80·4	80·4
Si	18·5	19·1	—	—	19·6
Al	0·6	0·5	0·9	1·2	—

Die Zusammensetzung des Silicides entspricht demnach der Formel $ThSi_2$.

Es schien mir interessant, die Frage zu untersuchen, in welcher Form das Aluminium vorhanden sei. Die mikroskopische Untersuchung meines Silicides hatte mich gelehrt, daß sich zwischen den quadritischen Kristallen des Silicides einzelne hexagonale nadelförmige Kristalle vorfinden. Nach einer Erklärung für die Natur dieses zweiten, offenbar Aluminium enthaltenden Körpers suchend, mutmaßte ich, daß sich vielleicht unter meinen Versuchsbedingungen, d. h. beim Zusammenschmelzen von Kaliumthoriumfluorid mit Aluminium und Kaliumfluosilikat eine kristallisierte Thoriumaluminiumlegierung bilde. Direkte Versuche ermöglichten es mir auch tatsächlich, diese Kristalle in größerer Menge darzustellen, sei es durch direkte Vereinigung von Thorium und Aluminium im Vakuum bei hoher Temperatur, sei es durch Reduktion des Thoriumkaliumfluorides mit Aluminium. Schließlich erhielt ich sie auch durch Reduktion des Thoriumoxydes mit Aluminium im elektrischen Ofen.

Bei allen diesen Versuchen erhält man Aluminiumreguli, die reichlich mit brillanten metallischen Kristallnadeln durchsetzt sind, welche sich leicht durch zehnprozentige Kalilauge von dem Aluminium trennen lassen. Unter dem Mikroskop erscheinen sie als hexagonale Prismen, oft die Länge von 4 *mm*

Digitized by Google

erreichend. Sie zeigen Farbe und metallisches Aussehen des Aluminiums und sind absolut identisch mit den zwischen den Silicidkristallen vorgefundenen. Bei der Darstellung des Thoriumsilicides findet man sie reichlicher im Innern der Aluminiumreguli als in der äußeren Schicht.

Sie brennen in Fluor und Chlor und werden von Brom und Jod bei höherer Temperatur angegriffen, und zwar ohne Feuererscheinung. Sie bleiben unverändert an der Luft, oxydieren sich aber bei Rotglut und verbrennen mit hellem Lichte.

Sie werden von allen anorganischen Säuren gelöst; Alkalilösungen greifen nicht an, wohl aber sehr heftig die geschmolzenen Alkalihydrate.

Analyse. Eine gewogene Menge der Kristalle wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst. Das Thorium wurde in salzsaurer Lösung mit Oxalsäure gefällt und im Filtrate das Aluminium mit Ammoniak, nach Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

1. 0·3322 *g* der Legierung gaben 0·2794 *g* ThO_2 und 0·1930 *g* Al_2O_3.
2. 0 4013 *g* der Legierung gaben 0·3392 *g* ThO_2 und 0·1930 *g* Al_2O_3.

In 100 Teilen:

	I.	II.	Berechnet für $ThAl_3$
Th	73·9	74·3	74·1
Al	25·7	25·5	25·9

Die Zusammensetzung dieser Legierung entspricht demnach der Formel $ThAl_3$.

Die Gegenwart dieser Legierung in dem Silicid, von welchem man es wegen der Ähnlichkeit ihres chemischen Verhaltens nicht trennen kann, erklärt einerseits den Ursprung des vorgefundenen Aluminiums und andrerseits die zu niedrigen Zahlen für Silicium.

Schlußfolgerungen. Die Reduktion des Thoriumoxydes im elektrischen Ofen mittels Siliciums, die direkte Vereinigung

Digitized by Google

von Thorium und Silicium in Gegenwart von Aluminium bei einer Temperatur von 1000° und schließlich die Reduktion eines Gemenges von Kaliumthoriumfluorid und Kaliumfluosilikat mittels Aluminiums gestatten die Darstellung eines in quadratischen Lamellen kristallisierenden Thoriumsilicides, dessen Aussehen an sehr reinen Graphit erinnert und dessen Zusammensetzung der Formel $ThSi_2$ entspricht.

Die Reduktion des Thoriumoxydes durch Aluminium bei der Temperatur des elektrischen Ofens, die direkte Vereinigung von Aluminium und Thorium im Vakuum bei zirka 1000° sowie die Reduktion des Kaliumthoriumfluorides mittels Aluminium ermöglichen die Bereitung einer Thoriumaluminiumlegierung, welche in derben hexagonalen Nadeln kristallisiert, Farbe und metallisches Aussehen des Aluminiums zeigt und deren Zusammensetzung der Formel $ThAl_3$ entspricht.

Digitized by Google

Studien über Chlorphenylharnstoffe

(I. Mitteilung)

von

R. Doht.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jänner 1906.)

Vor einiger Zeit berichtete ich in den Monatsheften[1] über Monojodphenylharnstoffe, welche Arbeit später von P. Artmann[2] durch Bearbeitung der Jodtolylharnstoffe fortgesetzt wurde. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung der Chlorphenylharnstoffe.

Darstellung des *o*-Chlorphenylharnstoffes aus *o*-Chloranilin.

Das *o*-Chloranilin wurde aus dem Chlorbenzol durch Nitrieren und darauffolgende Reduktion des entstandenen *o*- und *p*-Nitrochlorbenzols als Nebenprodukt bei der Darstellung des *p*-Chloranilins erhalten. Es wurde von diesem mittels der Pikrinsäureverbindung getrennt[3] und zeigte den richtigen Siedepunkt von 207° C.

Zur Darstellung des *o*-Chlorphenylharnstoffes wurden 15 *g* *o*-Chloranilin in 15 *g* Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) gelöst und mit ungefähr 50 cm^3 Wasser verdünnt. In diese Lösung gießt man eine Auflösung von 12 *g* Kaliumcyanat in 20 cm^3 Wasser unter

---

1 R. Doht, Monatshelfte für Chemie, *25*, 943 ff.

2 P. Artmann, Monatshefte für Chemie, *26*, 1091 ff.

3 Beilstein und Kurbatow, Annalen, *176*, 27.

Digitized by Google

gutem Umrühren ein. Es fällt der gebildete Harnstoff in Form eines dicken Breies aus. Um den Harnstoff vom unveränderten Chloranilin zu trennen, wurde das Reaktionsprodukt nach dem Absaugen unter Zusatz von etwas Natronlauge einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das unveränderte Amin überging.

Nach ein- bis zweimaliger Kristallisation aus Wasser zeigt der *o*-Chlorphenylharnstoff den Schmelzpunkt von 152° C. (korr.).[1] Die Ausbeute beträgt 10 *g*.

o-Chlorphenylharnstoff löst sich in Wasser, leichter in Alkohol oder Aceton. In Äther und in Benzol ist er sehr wenig löslich.

Aus Wasser kristallisiert, bildet er dünne, monokline Säulchen. Leisten, welche rhomboidischen Umriß besitzen, zeigen im polarisierten Lichte ziemlich starke Doppelbrechung. α liegt im spitzen Winkel (47°) und bildet mit der Längsrichtung zirka 28°. Rechteckige Blättchen zeigen schwache Doppelbrechung, parallele Auslöschung und den Austritt einer spitzen, positiven Bisectrix (Ähnlichkeit mit *o*-Jodphenylharnstoff).[2]

Die Analyse des bei 105° C. getrockneten Produktes gab folgende Werte:

I. 0·1431 *g* Substanz lieferten 0·2552 *g* Kohlensäure und 0·0548 *g* Wasser.

II. 0·1912 *g* Substanz gaben 27·4 cm^3 Stickstoff bei 752 *mm* Barometerstand und 11° C.

III. 0·1134 *g* lieferten beim Glühen mit Ätzkalk und Fällung. des Halogens mit Silbernitrat 0·0922 *g* Chlorsilber.[3]

---

[1] Sowohl die in dieser Arbeit angeführten Schmelzpunkte als auch die in der eingangs zitierten Arbeit angegebenen sind korrigiert und wurden in dem von Anton Landsiedl beschriebenen Apparate bestimmt. Chem. Ztg. (1905), *29*, Nr. 57.

[2] Die optischen Beobachtungen an diesen und den folgenden Präparaten wurden von Dr. K. Hlawatsch durchgeführt.

[3] Bei den Halogenbestimmungen dieses Körpers und der folgenden Produkte wurde, um Chlorverluste zu vermeiden, stets ein 60 *cm* langes Rohr beim Glühen mit Ätzkalk verwendet und mußte mit dem Fortschreiten des Glühens sehr vorsichtig vorgegangen werden.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OCl$
	I.	II.	III.	
C	48·64	—	—	49·26
H	4·25	—	—	4·10
N	—	17·05	—	16·42
Cl	—	—	20·13	20·82

Darstellung des *m*-Chlorphenylharnstoffes aus *m*-Chloranilin.

Zu der Darstellung des *m*-Chlorphenylharnstoffes wurde *m*-Chloranilin der »Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin« verwendet, welches behufs vollständiger Reinigung zweimal rektifiziert wurde und schließlich den richtigen Siedepunkt von 229° C. zeigte.

Zur Darstellung des Harnstoffes wurden 25 *g* *m*-Chloranilin in 21 *g* Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) gelöst, mit etwas Wasser verdünnt und eine Auflösung von 17 *g* Kaliumcyanat in 50 cm^3 Wasser zugefügt. Die weitere Reinigung wurde wie bei dem *o*-Chlorphenylharnstoff vorgenommen und schließlich aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt 142° C. Ausbeute 20 *g*.

m-Chlorphenylharnstoff löst sich in Wasser, leichter in Alkohol und in Aceton. In Äther ist er wenig löslich.

Aus Wasser kristallisiert, bildet er spitz zulaufende, spindelförmige, ziemlich große Nadeln mittlerer Doppelbrechung. Beim Zerdrücken erhält man Spaltblättchen teils rechtwinkeligen, teils schiefwinkeligen Umrisses (77°); letztere, parallel einer Fläche der Prismenzone gelegen, zeigen den Austritt einer spitzen, negativen Bisectrix. Die Auslöschung erfolgt immer parallel der einen Kante. Die Achsenebene liegt in der Längsrichtung.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2555 *g* lieferten 0·4586 *g* Kohlensäure und 0·0956 *g* Wasser.

II. 0·2872 *g* Substanz gaben 41·6 cm^3 Stickstoff bei 752 *mm* und 11° C.

III. 0·1080 *g* lieferten 0·9140 *g* Chlorsilber.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_7H_7N_2OCl$
C	48·95	—	—	49·26
H	4·15	—	—	4·10
N	—	17·19	—	16·42
Cl	—	—	20·92	20·82

Darstellung von *p*-Chlorphenylharnstoff aus *p*-Chloranilin.

Das *p*-Chloranilin wurde durch Reduktion des *p*-Nitrochlorbenzols und Trennung vom *o*-Chloranilin erhalten.

Zur Darstellung des Harnstoffes wurden 25 *g* *p*-Chloranilin in 30 *g* Salzsäure ($D = 1·19$) gelöst und nach dem Verdünnen mit wenig Wasser eine Lösung von 18 *g* Kaliumcyanat zugefügt. Hiebei scheidet sich der *p*-Chlorphenylharnstoff aus und wird dann, wie früher beschrieben, vom unveränderten Amin befreit. Ausbeute 23 *g*.

Er löst sich wenig in kaltem Wasser und läßt sich aus diesem gut umkristallisieren. Aus Wasser kristallisiert, bildet er stark doppelbrechende, bei gekreuzten Nikols parallel auslöschende Prismen. Die Achsenebene steht senkrecht auf der Längserstreckung, diese ist die Richtung des kleineren Brechungsexponenten ($= \beta$). Die Kristalle sind anscheinend hemimorph entwickelt, eine genauere kristallographische Bestimmung ist jedoch nicht durchführbar.

Der Schmelzpunkt ist nur bei sehr geringer Substanzmenge zu beobachten und liegt zwischen 204 und 207° C.

In Alkohol sowie in Aceton ist der Harnstoff leicht löslich, wenig in Äther oder Benzol.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2439 *g* Substanz gaben 0·4385 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser.

II. 0·2892 *g* Substanz lieferten 43·4 cm^3 Stickstoff bei einem Barometerstande von 736 *mm* und 15° C.

III. 0·2597 *g* lieferten (Glühen mit Ätzkalk) 0·2261 *g* Chlorsilber.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OCl$
	I.	II.	III.	
C	49·04	—	—	49·26
H	3·99	—	—	4·10
N	—	17·23	—	16·42
Cl	—	—	21·55	20·82

Direkte Darstellung des *p*-Chlorphenylharnstoffes.

Wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde,[1] ist Monophenylharnstoff durch Jod in statu nascendi jodierbar, und zwar wurde die Jodierung mit Kaliumjodid und Kaliumjodat unter Zusatz von Salzsäure durchgeführt.

Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit gelang die Jodierung auch durch elementares Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd[2] und sei dieses Resultat hier kurz erwähnt.

13 *g* Monophenylharnstoff wurden in Alkohol (95 %) gelöst und hiezu eine alkoholische Lösung von 25 *g* Jod gefügt. Unter kräftigem Umschütteln wurde gefälltes und unter Alkohol aufbewahrtes Quecksilberoxyd so lange zugefügt, bis die braune Färbung verschwunden war. Nach mehrstündigem Stehen wurde das gebildete Quecksilberjodid abgesaugt und die alkoholische Lösung des *p*-Jodphenylharnstoffes in Wasser gegossen. Hiebei scheidet sich derselbe unlöslich ab, worauf man absaugt und mit wässeriger Jodkaliumlösung zur Entfernung von Quecksilberjodid wäscht.

Der *p*-Jodphenylharnstoff wurde aus Wasser umkristallisiert und ergab die Jodbestimmung der bei 105° C. getrockneten Substanz folgenden Wert:

0·1890 *g* Substanz lieferten 0·1697 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7N_2OJ$
J	48·51	48·48

[1] R. Doht, Monatshefte für Chemie, *25*, 943 ff.

[2] Weselsky, Berl. Ber., *6*, 176; Benedikt, Berl. Ber., *8*, 384; Lippmann, Comptes rendus, *53*, 968.

Digitized by Google

Sowohl nach der früher beschriebenen Methode als auch nach dieser konnte nur ein Monojodsubstitutionsprodukt erhalten werden.

Die Chlorierung des Monophenylharnstoffes wurde zunächst mit einer Lösung von Chlorkalk bei Gegenwart von Essigsäure durchgeführt und hiebei unter Zugrundelegung nachfolgender Reaktionsgleichung

$$H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + Cl_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl + HCl$$

wie folgt, verfahren.

13·6 *g* Harnstoff wurden in 160 *g* 50prozentiger Essigsäure unter Erwärmen gelöst und die Lösung auf 50° C. abgekühlt.

In diese Lösung läßt man unter kräftigem Rühren 59 cm^3 einer 12% wirksames Chlor enthaltenden Chlorkalklösung einfließen. Die Lösung färbt sich bräunlich und es scheidet sich aus derselben auf Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt ab (Ausbeute 90% der Theorie). Dasselbe wurde aus Wasser umkristallisiert und hatte dann den Schmelzpunkt des *p*-Chlorphenylharnstoffes von 204 bis 207° C.

Die Kristalle zeigten bei mikroskopischer Prüfung dieselben Verhältnisse, wie dies bei dem *p*-Chlorphenylharnstoff, der aus *p*-Chloranilin erhalten wurde, beschrieben ist.

Die Substanz wurde bei 105° C. getrocknet und es lieferte die Analyse folgende Werte:

I. 0·1811 *g* Substanz gaben 0·3258 *g* Kohlensäure und 0·0654 *g* Wasser.

II. 0·2447 *g* lieferten 35·2 cm^3 Stickstoff bei 736 *mm* und 15° C.

III. 0·1642 *g* gaben 0·1423 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_7N_2OCl$
	I.	II.	III.	
C	49·06	—	—	49·26
H	4·01	—	—	4·10
N	—	16·52	—	16·42
Cl	—	—	21·43	20·82

Digitized by Google

Es wurde nun versucht, durch Einwirkung von mehr Chlor ein höher substituiertes Produkt zu erhalten, und zu diesem Zwecke mit der doppelten Menge Chlorkalklösung gearbeitet.

13·6 *g* Monophenylharnstoff wurden in 160 *g* 50prozentiger Essigsäure gelöst und bei 50° C. unter kräftigem Rühren 118 cm^3 einer 12% wirksames Chlor enthaltenden Chlorkalklösung zugefügt.

Auch bei diesem Versuche färbt sich die Lösung dunkel und es fällt nach Zusatz von Wasser das Reaktionsprodukt aus, welches nach dem Absaugen aus Wasser umkristallisiert wurde und den Schmelzpunkt von 189° C. zeigte.

Schon der von dem früher beschriebenen Produkt verschiedene Schmelzpunkt deutet auf eine andere Substanz und es ergab die Untersuchung, daß ein Dichlorphenylharnstoff der Konstitution $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$ (NH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) entstanden war. Bei mikroskopischer Beobachtung erschienen die Kristalle als breite, büschelförmig angeordnete Nadeln. In oder nahe der Längsrichtung liegt die Achse des kleineren Brechungsexponenten.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0·1408 *g* gaben bei der Verbrennung 0·2106 *g* Kohlensäure und 0·0381 *g* Wasser.
II. 0·1543 *g* Substanz lieferten 18·2 cm^3 Stickstoff bei 750 *mm* Barometerstand und 15° C.
III. 0·1354 *g* gaben 0·1902 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_6N_2OCl_2$
	I.	II.	III.	
C	40·79	—	—	40·98
H	3·01	—	—	2·92
N	—	13·80	—	13·65
Cl	—	—	34·73	34·63

Um die Konstitution dieses Körpers nachzuweisen, wurde derselbe längere Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, wobei das Dichloracetanilid entstand. Nach dem Umkristallisieren

Digitized by Google

zeigte das Spaltungsprodukt den Schmelzpunkt von 143° C., welcher dem 2-4-Dichloracetanilid

$NH.C_2H_3O$
—Cl
Cl

zukommt.[1]

Da durch Einwirkung von 2 Molekülen Chlor auf Monophenylharnstoff ein Dichlorphenylharnstoff erhalten worden war, wurde versucht, noch höher chlorierte Produkte herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Verhältnisse so gewählt, daß drei, vier und schließlich fünf Moleküle Chlor in der früher erwähnten Weise in Reaktion gebracht wurden.

Hierbei zeigte sich aber, daß unter diesen Verhältnissen die Chlorierung nicht weiter fortschreitet, sondern daß stets als Schlußreaktionsprodukt Dichlorphenylharnstoff entsteht. Arbeitet man aber mit einem Überschuß von Chlor, so ist der Verlauf der Reaktion ein anderer, indem als Zwischenprodukt ein Öl entsteht, welches sich unter Gasentwicklung zersetzt und wahrscheinlich ein Additionsprodukt des 1-2-4-Dichlorphenylharnstoffes mit unterchloriger Säure darstellt.

Witt[2] beschreibt eine solche Verbindung des Dichloracetanilids mit unterchloriger Säure, welche unter denselben Verhältnissen aus Acetanilid und Chlorkalklösung bei Gegenwart einer Säure entsteht und der er die Formel $C_6H_3Cl_2NH \cdot C_2H_3O \cdot (HClO)$ gibt.

Es wurde versucht, dieses Öl zu fassen, um es zu analysieren, was jedoch nicht gelang, da es sich stets früher zersetzte.

Die Reaktion wurde nun in folgender Weise durchgeführt. 13·6 *g* Monophenylharnstoff wurden in 160 *g* 50prozentiger Essigsäure gelöst und zu der auf 50° C. erwärmten Lösung

[1] Lehmann, Jahresber. über Fortschritte der Chemie (1882), 369; Castoro, Gazetta chimica, *28*, II, 314.

[2] Witt, Ber. der Deutschen chem. Ges., *8*, 1226.

Digitized by Google

unter kräftigem Rühren rasch 180 cm^3 einer 12% wirksames Chlor enthaltenden Chlorkalklösung zugefügt. Es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein braunes, schweres Öl ab, welches sehr bald an die Oberfläche steigt und sich hier unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Nach der Zersetzung verbleibt eine feste braune Masse, welche aus Dichlorphenylharnstoff besteht und aus der man denselben durch Umkristallisieren aus Wasser rein erhält. Es kommt demnach diesem Öle wahrscheinlich die Formel $H_2N-CO-NH \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot (HClO)$ zu.

Von weiterem Interesse war das Verhalten des Monophenylharnstoffes gegen Chlorgas. Es wurde versucht, durch Einwirkung desselben auf Phenylharnstoff ein Trichlorsubstitutionsprodukt zu erhalten.

Die quantitative Einführung einer bestimmten Menge Chlors wurde durch Oxydation von Salzsäure mit der berechneten Menge Kaliumbichromats vorgenommen.

Als erstes Produkt mußte, falls Chlorierung eintrat, Monochlorphenylharnstoff entstehen. Zu diesem Zwecke wurden 13·6 *g* Phenylharnstoff in 100 *g* 50prozentiger Essigsäure gelöst und bei einer Temperatur von 40°C. das durch Einwirkung von 10 *g* Kaliumbichromat auf 60 *g* Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) entwickelte Chlorgas in die Lösung eingeleitet. Schon bei dem Einleiten des Chlors schied sich ein dicker Niederschlag ab, welcher sich, nachdem alles Chlor eingeleitet ist, auf Zusatz von Wasser noch vermehrte.

Dieser Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert und zeigte nach zweimaliger Kristallisation den konstanten Schmelzpunkt von 173°C. Als dieses Produkt aber noch zweimal aus 95% Alkohol umkristallisiert wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 204 bis 206°C., welcher dem *p*-Chlorphenylharnstoff zukommt. Dieses Produkt wurde nun mit Essigsäureanhydrid gekocht und das *p*-Chloracetanilid, welches hierbei entsteht, umkristallisiert. Schmelzpunkt 173°C.[1]

Aus der Mutterlauge konnte ein bei 152 bis 153°C. schmelzender Körper erhalten werden, welcher nach dem Kochen mit

---

[1] Beilstein und Kurbatow, Annalen, *182*, 98.


Digitized by Google

Essigsäureanhydrid ein bei 88°C. schmelzendes Produkt lieferte und welches *o*-Chloracetanilid war.[1]

Demnach entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül Chlorgas auf eine Lösung von Monophenylharnstoff ein Gemenge von *o*- und *p*-Chlorphenylharnstoff.

Um in gleicher Weise zwei Moleküle Chlor in Reaktion zu bringen, wurde in eine Lösung von 13·6 *g* Monophenylharnstoff in 100 *g* 50prozentiger Essigsäure das aus 20 *g* Kaliumbichromat und 120 *g* Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) entwickelte Chlorgas eingeleitet, wobei sich ein weißer Niederschlag abschied. Nach Zusatz von Wasser erhält man ein rein weißes Produkt, welches nach einmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt von 189°C. zeigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ und erweist sich dieser Körper als 1-2-4-Dichlorphenylharnstoff. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lieferte er das bei 143°C. schmelzende 1-2-4-Dichloracetanilid.

Versucht man in gleicher Weise drei Moleküle Chlor mit Phenylharnstoff in Reaktion zu bringen, so entweicht nicht absorbiertes Chlor und man erhält nach dem Umkristallisieren ebenfalls den 1-2-4-Dichlorphenylharnstoff vom Schmelzpunkte 189° C.

Löst man Monophenylharnstoff in Eisessig (100%), leitet Chlor ein und erwärmt, so erfolgt zunächst Chlorierung des Phenylharnstoffes; im weiteren Verlaufe aber wirkt die konzentrierte Essigsäure spaltend, indem der Dichlorphenylharnstoff in Dichloracetanilid, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird.

$$\begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{Cl_4} \begin{matrix} NH \cdot C_6H_3Cl_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,HCl \xrightarrow{CH_3COOH} \begin{matrix} C_2H_3ONH \cdot C_6H_3Cl_2 \\ | \\ CO_2 \\ | \\ NH_3 \end{matrix}$$

---

[1] Beilstein und Kurbatow, Annalen, *182*, 104.

Digitized by Google

Das Ammoniak vereinigt sich mit dem Chlorwasserstoff zu Chlorammon, während aus dem Dichloracetanilid in der kochenden Essigsäure durch Chlor das 2-4-6-Trichloracetanilid mit dem Schmelzpunkt von 204°C. entsteht.[1] Die Analyse dieser Substanz lieferte folgende Zahlen.

I. 0·1894 *g* gaben 0·2782 *g* Kohlensäure und 0·0480 *g* Wasser.
II. 0·2507 *g* lieferten 13 *cm*³ Stickstoff bei 744 *mm* und 15°C.
III. 0·3036 *g* gaben 0·5455 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_6NOCl_3$
	I.	II.	III.	
C	40·06	—	—	40·25
H	2·81	—	—	2·52
N	—	6·02	—	5·88
Cl	—	—	44·42	44·66

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, Herrn Dr. Karl Hlawatsch, der die Freundlichkeit hatte, die beschriebenen Kristalle auf ihr optisches Verhalten zu prüfen, den besten Dank auszusprechen.

---

[1] Chattaway, Berl. Ber., *32*, 3636; Beilstein und Kurbatow, Lieb. Annalen, *196*, 232.

Digitized by Google

Digitized by Google

Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern

(II. Mitteilung)

von

P. Gelmo und **W. Suida.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1906.)

In unserer ersten Veröffentlichung über den gleichen Gegenstand[1] berichteten wir über den verschiedenartigen Einfluß von Säuren, Alkalien und von verschiedenen Salzen auf das Anfärbevermögen der Schafwolle, beziehungsweise über den Einfluß des unter den genannten Umständen eintretenden Hydratationsvorganges auf das Zustandekommen von Färbungen. Auf p. 9 der genannten Publikation teilten wir auch in einer Tabelle die Resultate der direkten kalten Titration der basischen und sauren Eigenschaften der Wolle mit. Bei der Aufstellung dieser Tabelle ist durch einen Irrtum in den erhaltenen Werten für Ammoniak der Dezimalpunkt versetzt worden. Es soll in der Tabelle II für Wolle 1 bei Ammoniak 0·074, bei Wolle 2 0·068 heißen, wodurch das in Tabelle III zum Ausdruck gebrachte Verhältnis von Ammoniak zu Salzsäure zu $^1/_2$ Schwefelsäure bei Wolle 1 nicht wie 1 : 2 : 2·4, sondern wie 1 : 20 : 24, für Wolle 2 nicht 1 : 2 : 2·1, sondern 1 : 20 : 21 ist. Hiedurch wird die Schafwolle als ein noch viel basischerer Körper charakterisiert und die von uns in der angeführten Arbeit aus der Titration gezogenen Folgerungen werden noch viel markanter hervorgehoben.

---

[1] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIb, Mai 1905.

Digitized by Google

Wir waren nun bestrebt, den allmählich verlaufenden Hydratationsvorgang der Schafwolle möglichst im Rahmen der in der Färberei herrschenden Verhältnisse zu verfolgen. Zur Durchführung dieser Aufgabe gingen wir von ein und derselben Wolle, deren ursprünglicher basischer und saurer Titer festgestellt wurde, aus und behandelten dieselbe durch 1 Stunde, 21 und 60 Stunden mit destilliertem Wasser, mit verdünnter Salzsäure, mit verdünntem Ammoniak oder mit verdünnter Sodalösung, worauf das jeweilig so behandelte Material einem gründlichen kalten Waschen mit destilliertem Wasser so lange unterworfen wurde, bis sich in den Waschwässern die genannten Agenzien nicht mehr nachweisen ließen. Die dann bei gewöhnlicher Temperatur zu einem möglichst konstanten Gewicht getrockneten Wollproben wurden der Titration mit $^{n}/_{10}$ Schwefelsäure, $^{n}/_{10}$ Salzsäure und $^{n}/_{10}$ Ammoniak unterworfen. Bei der Titration wurde als Indikator stets Methylorange angewendet.

1. Titration der unbehandelten Wolle.

Tabelle *A*.

Aufgenommene Proz. $^{n}/_{10}$..	Schwefelsäure	Salzsäure	Ammoniak
	4·33	2·71	0·074
Verhältnis von...........	Ammoniak zu	Salzsäure	zu $^{1}/_{2}$ Schwefelsäure
	1	17·3	20·3

2. Behandlung der Wolle mit destilliertem Wasser.

Je ungefähr 40 *g* der lufttrockenen Wolle wurden in einem Kolben am Rückflußkühler mit 1500 cm^3 Wasser einmal 1 Stunde, einmal 21 Stunden und einmal 60 Stunden gekocht und nach dem Abkühlen gut gewaschen. Zu Beginn des Kochens trat sofort deutlicher Schwefelwasserstoff- und Ammoniakgeruch auf und im Rückflußkühlrohr zeigten sich nach einiger Zeit geringe Mengen einer ölartigen gelben Substanz. Das untersuchte Wasser enthielt schon nach einstündigem

Digitized by Google

Kochen, in reicher Menge nach 21-, beziehungsweise 60stündigem Kochen peptonartige organische Substanzen gelöst. Die Lösung gab mit basischen Farbstoffen direkt und mit Säurefarbstoffen erst nach dem schwachen Ansäuern Fällungen und zeigte deutliche Biuretreaktion. Je länger die Wolle gekocht worden war, eine desto mehr braune Färbung nahm sie an; sie wurde nach dem Waschen ausgerungen, in einem gleichmäßig temperierten Raume zum Trocknen aufgehängt, nach Erreichen eines nahezu konstanten Gewichtes gewogen und der Gewichtsverlust festgestellt. Hierauf wurde sie der Titration unter gleichen Umständen, wie in der früheren Arbeit ausgeführt wurde, unterworfen.

Tabelle *B*.

	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$^{n}/_{10}$ Schwefelsäure	$^{n}/_{10}$ Salzsäure	$^{n}/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$^{1}/_{2}$ Schwefelsäure	
Behandlung mit destilliertem Wasser	1 Stunde	4·01	2·56	0·15	1	8·1	9·3	0·55
	21 Stunden	4·5	2·99	0·22	1	6·6	7·3	4·58
	60 »	4·2	2·56	0·27	1	4·5	5·4	6·98

3. Behandlung der Wolle mit verdünnter Salzsäure.

Abermals wurden 40 *g* unbehandelter Schafwolle mit 3% des Wollgewichtes an Chlorwasserstoff und 1500 cm^3 destilliertem Wasser in gleicher Weise, wie bei der Behandlung mit destilliertem Wasser allein angegeben wurde, 1 Stunde, 21 und 60 Stunden gekocht. Die Wolle war hier weiß geblieben, jedoch hatte bei 60stündiger Behandlung ihre Festigkeit schon sehr gelitten. Beim Kochen entwich nur Schwefelwasserstoff; hingegen gingen beträchtliche Mengen organischer Substanzen in Lösung. Die so behandelten Wollen wurden bis zum Aufhören der Chlorreaktion im Waschwasser mit destilliertem Wasser gewaschen, hierauf wie angegeben getrocknet, gewogen und titriert.

Digitized by Google

Tabelle *C*.

	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$^{n}/_{10}$ Schwefelsäure	$^{n}/_{10}$ Salzsäure	$^{n}/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$^{1}/_{2}$ Schwefelsäure	
Mit verdünnter Salzsäure behandelte Wolle	1 Stunde	3·4	2·34	0·31	1	3·6	3·8	1·21
	21 Stunden	3·6	2·32	0·37	1	3·0	3·3	16·68
	60 »	3·52	2·35	0·47	1	2·4	2·6	22·63

4. Behandlung der Wolle mit verdünntem Ammoniak.

Auch hier wurden je 40 *g* unbehandelter Wolle mit 1% vom Wollgewicht an Ammoniak und 1500 cm^3 Wasser am Rückflußkühler 1 Stunde und 21 Stunden gekocht. Da die Resultate der später ausgeführten Titration für 1 Stunde und 21 Stunden ähnlich wie bei der Behandlung mit Wasser allein waren, wurde auf eine 60stündige Behandlung mit Ammoniak verzichtet. Die weitere Behandlung der Wolle war dieselbe wie bei den früheren Versuchen. Hier blieb selbstverständlich der Schwefel als Schwefelammonium in Lösung und konnte durch die üblichen Reaktionen nachgewiesen werden. Auch hier hatte die Wolle eine schwach bräunliche Farbe angenommen.

Tabelle *D*.

	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$^{n}/_{10}$ Schwefelsäure	$^{n}/_{10}$ Salzsäure	$^{n}/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$^{1}/_{2}$ Schwefelsäure	
Behandlung der Wolle mit verdünntem Ammoniak	1 Stunde	3·93	2·67	0·15	1	8·4	9·1	2·1
	21 Stunden	4·4	2·95	0·19	1	6·5	7·5	6·75
	60 »	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

5. Behandlung der Wolle mit Natriumcarbonat.

Je 40 *g* Wolle wurden mit 1 % Natriumcarbonat des Wollgewichtes und 1500 cm^3 Wasser 1 Stunde und 21 Stunden am Rückflußkühler gekocht; auf die Behandlung durch 60 Stunden wurde auch hier verzichtet wegen der Analogie der nach einstündiger und 21stündiger Behandlung erzielten Resultate. Die Wolle war auch hier bräunlich geworden.

Tabelle *E*.

	Dauer der Behandlung	Aufnahme in Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$n/_{10}$ Schwefelsäure	$n/_{10}$ Salzsäure	$n/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$^1/_2$ Schwefelsäure	
Behandlung der Wolle mit verdünntem Natriumcarbonat	1 Stunde	4·3	3·0	0·15	1	9·4	9·9	3·0
	21 Stunden	4·44	3·04	0·15	1	9·6	10·3	11·8
	60 »	—	—	—	—	—	—	—

Wenn auch die angewandte Methode nicht unbedeutende Versuchsfehler in sich schließt, so ergibt dieselbe, wie man aus den vorstehenden Tabellen ersehen kann, immerhin ein deutliches Bild des Fortschrittes der Hydratation der Schafwolle unter Anwendung von Mitteln, welche gewiß nicht als stark bezeichnet werden können.

Zunächst ergibt sich aus sämtlichen Versuchen die merkwürdige Tatsache, daß gleich in der ersten Zeit (1 Stunde) der Behandlung der Wolle, gleichgültig ob diese mit neutralen, sauren oder basischen Mitteln geschieht, eine sehr hohe Steigerung der sauren Eigenschaften der Wolle, bei nahezu gleichbleibenden basischen Eigenschaften, eintritt, welche sich durch folgende Verhältnisse kundgibt:

Digitized by Google

	Verhältnis von		
	NH_3 :	HCl :	$^1/_2 H_2SO_4$
Unbehandelte Wolle	1	: 17·3 :	20·3
Mit H_2O behandelte Wolle....	1	: 8·1 :	9·3
» HCl » »	1	: 3·6 :	3·8
» NH_3 » »	1	: 8·4 :	9·1
» Na_2CO_3 » »	1	: 9·4 :	9·9

Bei längerer Behandlung der Wolle mit den angeführten Mitteln tritt dann eine langsame weitere Zunahme der sauren Eigenschaften (mit Ausnahme der mit Natriumcarbonatlösung behandelten Wolle) ein. Die Hydratation ist also kein gleichmäßig verlaufender Vorgang, sondern sie geht anfangs viel intensiver, später langsamer vor sich. Die Behandlung mit Wasser allein schon ergibt, daß durch dieses ganz bemerkliche Mengen Wollsubstanz gelöst werden und daß eine ungleichmäßig fortschreitende Steigerung der sauren Natur der Wolle eintritt. Vergleicht man die absolute Aufnahme an Säuren, so ergibt sich andrerseits die merkwürdige Tatsache, daß dieselbe trotz längerem Kochen der Wolle mit Wasser und trotz dem dadurch bedingten Inlösunggehen von Wollsubstanz sich nicht wesentlich ändert. Die zurückgebliebene Wolle hat also bei gleichbleibender basischer Natur nur eine Zunahme der sauren Eigenschaften erfahren.

Die gleiche Folgerung läßt sich aus den Versuchen der Behandlung der Wolle mit verdünnter Salzsäure ziehen, nur tritt das Verhältnis der Zunahme der sauren Eigenschaften gegenüber den etwas verminderten basischen Eigenschaften hier noch viel markanter hervor.

Bezüglich der Resultate der Behandlung mit Ammoniak ergibt sich, daß diese Base in wässeriger Lösung auf die Wollsubstanz nicht wesentlich anders einwirkt als destilliertes Wasser, nur daß schon nach einstündiger Behandlung eine relativ viel größere Menge Wollsubstanz in Lösung gegangen ist, als dies beim Versuche mit destilliertem Wasser der Fall war. Dagegen ergaben die Versuche mit Natriumcarbonatlösung die ganz auffällige Tatsache, daß trotz starkem Inlösunggehen

Digitized by Google

von Wollsubstanz das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle zueinander nur in der ersten Zeit der Behandlung alteriert zu werden scheint. Eine mögliche Erklärung dieser verschiedenen Resultate, welche einerseits bei der Behandlung der Wolle mit Wasser und verdünnter Salzsäure oder verdünntem Ammoniak und andrerseits mit verdünntem Natriumcarbonat erhalten worden sind, könnte so gefunden werden, daß man annimmt, daß bei der Behandlung der Wolle mit Natriumcarbonatlösung eine Hydratation unter gleichzeitigem Inlösunggehen der Spaltungsprodukte zu stande kommt, so daß in der rückständigen ungelösten Wolle das Verhältnis der sauren und basischen Eigenschaften später nicht gestört erscheint, daß hingegen in den Fällen der Behandlung mit Wasser oder verdünnten Säuren, beziehungsweise verdünntem Ammoniak eine Hydratation in solcher Weise zu stande kommt, daß entweder später nur basische, in Lösung gehende Bestandteile der Wolle abgespalten werden, somit der zurückbleibende Teil relativ saurer wird oder daß hier überhaupt nicht die Hydratisierung von laktim-, beziehungsweise laktamartigen Gruppen [R—N=C(OH)—*r*, R—NH—CO—*r*], sondern eine Lösung laktonartiger Bindungen (R—CO—O—*r*) unter Wasseraufnahme erfolgt. Von den zwei angeführten Möglichkeiten der Einwirkungsweise von Wasser, verdünnten Säuren oder Ammoniak und selbst Natriumcarbonat auf Wolle ist nur die zweite wahrscheinlich, da es denn doch ein ganz besonderer Zufall genannt werden müßte, wenn unter der Annahme der Abspaltung von rein basischen löslichen Gruppen aus der Wolle die Ergebnisse der Säuretitration selbst nach 60stündiger Behandlung nahezu die gleichen wären wie in der ursprünglichen Wolle. Allerdings sind andrerseits bis jetzt laktonartige Bindungen in Eiweißkörpern nicht angenommen worden.

Es schien uns nun von Interesse, das Verhalten der auf diese Weise behandelten Wollen gegenüber Farbstoffen sowie insbesondere den Einfluß der Behandlung auf die Echtheit der zu erzielenden Färbungen kennen zu lernen.


Digitized by Google

Zu diesem Behufe wurden die verschieden erhaltenen Wollproben parallel mit nicht behandelter Wolle in neutraler Kristallviolettlösung (MLBr.) und neutraler Lösung von Kristallponceau (MLBr.) in ganz gleicher Weise ausgefärbt, mit heißem Wasser vollständig gewaschen und die Hälfte der Proben einem viertelstündigen Seifen bei 70° C. unterworfen.

Es ergab sich zunächst die volle Gleichwertigkeit der Färbungen der ursprünglichen Probe mit jenen der mit Wasser, Ammoniak oder Natriumcarbonat behandelten Wollen; nur daß die Seifenechtheit der mit Kristallviolett gefärbten Proben im Vergleiche zur ursprünglichen Wolle geringer wurde. Bezüglich der mit Salzsäure behandelten Wolle war zu bemerken, daß die Färbungen mit Kristallviolett überhaupt nur mittelmäßig ausfielen und deren Seifenechtheit sehr gering zu nennen war. Aber auch die mit Kristallponceau auf der mit Säure behandelten Wolle im neutralen Bad erhaltenen etwas intensiveren Färbungen waren gegenüber warmer Seifenlösung nur sehr wenig widerstandsfähig. Diese Beobachtungen stehen mit den in der Praxis gemachten im vollen Einklange:

»Längeres Kochen der Wolle befördert wohl die Aufnahme von basischen Farbstoffen, setzt indessen die Echtheit der erzielten Färbungen herab.«

Andrerseits steht das etwas bessere Anfärbevermögen der mit Salzsäure behandelten Wollproben für Kristallponceau und das schlechtere Anfärben derselben Proben mit Kristallviolett im Einklange mit unseren bereits früher gemachten Beobachtungen über die Säurewirkung auf Wolle.

6. Behandlung der Wolle mit Alkohol und Schwefelsäure.

Um auch über die Vorgänge bei der schon in der letzten Publikation erwähnten Behandlung der Wolle mit Alkohol und Schwefelsäure weitere Aufklärung zu erlangen, haben wir 40 *g* derselben Wolle, welche auch zu den voranstehenden Versuchen verwendet worden war, abermals 1 Stunde lang mit 1500 cm^3 95prozentigem Alkohol und 3prozentiger englischer Schwefelsäure vom Gewichte der Wolle gekocht, hierauf gründlich gewaschen, getrocknet und wie gewöhnlich gewogen und titriert und eine gleich behandelte zweite Probe nach dem

Digitized by Google

Auswaschen und Trocknen 1 Stunde mit einer 2prozentigen Ammoniumcarbonatlösung am Wasserbad erwärmt, hierauf wieder gründlich gewaschen und getrocknet und nach dem Wägen titriert. Hiezu sei bemerkt, daß die Ammoncarbonat enthaltenden Waschwässer eine deutliche Schwefelsäurereaktion zeigten, so daß die Wolle trotz des intensiven Waschens mit Wasser Schwefelsäure gebunden enthielt, welche durch einfaches kaltes Waschen mit Wasser nicht mehr entfernbar war.

Die Titration ergab folgende Resultate:

Tabelle *F*.

Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure	Dauer der Behandlung	Aufgenommene Proz.			Verhältnis von			Abnahme des Wollgewichtes in Prozenten
		$n/_{10}$ Schwefelsäure	$n/_{10}$ Salzsäure	$n/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	Schwefelsäure	
	1 Stunde	2·45	1·42	0·47	1	0·52	0·65	0·3
	Mit verdünntem Ammoncarbonat 1 Stunde rückbehandelt							
	1 Stunde	4·24	2·63	0·069	1	18	21·3	0·9

Es ergibt sich daraus mit Sicherheit, daß die Wolle bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure letztere in energischer Weise bindet, so daß dieselbe durch Waschen mit kaltem Wasser nicht mehr entfernt werden kann, daß durch die Behandlung mit kohlensaurem Ammon indes die Säure wieder vollständig aus der Wolle entfernt werden kann. Man kann also von einer einfachen Salzbildung, der Bildung schwefelsaurer Wolle, sprechen und könnte das merkwürdige Verhalten solcher Wolle gegenüber den Farbstoffen als einfache Säurewirkung auffassen, wenn nicht das Verhalten der mit Essigsäureanhydrid behandelten Wolle[1] dagegen spräche. Immerhin

[1] W. Suida, Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIb, Jänner 1905.


Digitized by Google

kann man sagen, ist hiedurch die Existenz eines relativ beständigen Salzes der Wolle nachgewiesen.

Nach Binz und Pauli[1] besitzen das Tyrosin und Histidin sowie alle diese Substanzen enthaltenden Eiweißkörper die Fähigkeit, mit Diazoniumverbindungen intensive rotbraune Färbungen zu geben. Da nun bei den verschiedenen Spaltungsversuchen der Eiweißkörper sich stets ein Teil derselben leichter zerlegt (Hemigruppe), während ein anderer Teil derselben der hydrolytischen Spaltung größeren Widerstand entgegensetzt (Antigruppe), in dem ersten Teile sich aber stets sehr viel Tyrosin vorfindet, erschien es uns von Interesse, das Färbevermögen des zurückbleibenden widerstandsfähigen Teiles der Wolle bei der Hydratation derselben mit Diazoniumsalzen zu verfolgen. Zu diesem Behufe wurden die im vorstehenden beschriebenen, mit Wasser, verdünnter Salzsäure, Ammoniak und verdünnter Natriumcarbonatlösung behandelten und gewaschenen Wollproben im Vergleiche mit der ursprünglichen Wolle in gleichen Gewichtsmengen gleich starker Lösungen von Diazobenzolsulfosäure[2] gleich lang ausgesetzt, die Proben hierauf mit Wasser gewaschen, getrocknet und verglichen.

Es ergab sich, daß sämtliche behandelten Wollen bedeutend intensiver gefärbt wurden als die ursprüngliche Wolle. Ganz besonders kräftig war die mit Natriumcarbonat behandelte Wolle gefärbt.

In ganz analoger Weise wurden die Wollproben auch mit Millon's Reagens geprüft und auch hier zeigte es sich, daß sämtliche behandelten Wollen intensiver gefärbt waren als die nicht behandelten.

Die Millon'sche Reaktion ist bedingt durch das Vorhandensein einer Phenolhydroxylgruppe; die Binz'- und Pauli'sche Reaktion durch die Anwesenheit einer Phenolhydroxylgruppe (Tyrosin) oder durch einen Imidazolring (Histidin). Läßt man einstweilen das Histidin außer Betracht, so ergeben die vor-

---

[1] Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie, III. Jahrg., 373.

[2] Nach Vorschrift von Binz und Pauli bereitet.


Digitized by Google

genannten Färbungen mit Millon'schem Reagens und Reagens von Binz und Pauli, daß die behandelten Wollen an Phenolhydroxylgruppen angereichert erscheinen. Dieses würde nun mit dem Befunde der Titration insofern in Übereinstimmung zu bringen sein, als ja dort schon der Schluß gezogen wurde, daß bei den beschriebenen Hydratationsvorgängen laktonartige Bindungen gelöst werden. Es erscheint demnach nicht ausgeschlossen, daß bei diesen Hydratationsvorgängen Anhydridbindungen zwischen Carboxylgruppen und Phenolhydroxylgruppen unter Wasseraufnahme gelöst werden.

Digitized by Google

Digitized by Google

Einige Derivate des Brenzkatechinmethylenäthers

von

Paul Medinger.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Jänner 1906.)

Die Derivate des Brenzkatechinmethylenäthers

O—CH_2
|
O

sind von großem Interesse, da eine Reihe derselben im Pflanzenreich vorkommt und teils, wie z. B. das Hydrastinin, die wirksamen Bestandteile der Drogen bildet, teils, wie das Safrol, als Ausgangsmaterial zur Gewinnung technisch wichtiger Verbindungen (Piperonal) dient.

Auf Anregung des Herrn Prof. C. Pomeranz habe ich es unternommen, einige Abkömmlinge des Brenzkatechinmethylenäthers synthetisch aufzubauen.

Bei meinen Untersuchungen ging ich vom Piperonal, dem Methylenäther des Protokatechualdehyds, aus, welches gegenwärtig leicht zugänglich ist, da es fabriksmäßig aus dem Safrol über Isosafrol gewonnen wird und auch schon synthetisch von Wegscheider[1] dargestellt wurde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, p. 382.

Digitized by Google

Synthese der Homopiperonylsäure.

Die Homopiperonylsäure

$$CH_2O_2—C_6H_3—CH_2—COOH,$$

die bei der vorsichtigen Oxydation von Safrol nach Tiemann[1] oder von Nitropiperylaceton nach Angeli und Rimini[2] entsteht, wurde synthetisch noch nicht dargestellt. Zum Aufbau derselben schlug ich den folgenden Weg ein.

Nach der Methode von Bouveault und Wahl[3] lassen sich die Nitrostyrole durch vorsichtige Reduktion in die entsprechenden Aldoxime überführen. Da nun aus Aldoximen durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln im allgemeinen die Nitrile dargestellt werden können, habe ich den Versuch gemacht, das Piperonylidennitromethan

$$CH_2O_2—C_6H_3—CH{=}CH—NO_2$$

nach der schon erwähnten Methode von Bouveault und Wahl in das Homopiperonylaldoxim überzuführen und das letztere durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das gesuchte Nitril umzuwandeln.

Das zunächst erforderliche Piperonylidennitromethan wurde von Bouveault und Wahl durch Kondensation des Piperonals mit Nitromethan erhalten und verfuhr ich bei der Darstellung desselben nach den folgenden von diesen beiden Autoren vorliegenden Angaben:

Man löst das Piperonal in Methylalkohol, fügt die äquivalente Menge Nitromethan hinzu und läßt dann unter Eiskühlung ein Äquivalent Natriummethylat, gelöst in Methylalkohol, zufließen, worauf sich eine Natriumverbindung von folgender Zusammensetzung abscheidet:

$$CH_2O_2—C_6H_3—CHO+CH_2{=}N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown ONa\end{smallmatrix} =$$
$$CH_2O_2—C_6H_3—CH(OH)—CH{=}N\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown ONa\end{smallmatrix}.$$

---

[1] Berl. Ber., *24*, 2883.

[2] G., *25*, II, 204.

[3] Comptes rendus, *135* (41 bis 43).

Digitized by Google

Die Verbindung ist weiß, kristallinisch, in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol aber unlöslich. Säuren setzen daraus das nitrierte sekundäre Carbinol in Freiheit:

$$CH_2O_2-C_6H_3-CH(OH)-CH{=}N\langle^{O}_{ONa} + HX =$$
$$CH_2O_2-C_6H_3-CH(OH)-CH_2-NO_2+NaX.$$

Gleichzeitig mit diesem Prozeß erfolgt aber eine teilweise Wasserabspaltung zum Nitrostyrol.

Vollständige Wasserabspaltung erhält man nach folgendem Verfahren: Man behandelt das Natriumsalz durch 3 bis 4 Stunden mit siedender Lösung von Chlorzink in Eisessig und gießt nach dem Abkühlen in Wasser. Das Nitrostyrol (Piperonylidennitromethan) kristallisiert in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C. aus.

$$CH_2O_2-C_6H_3-CH(OH)-CH_2NO_2-H_2O =$$
$$CH_2O_2-C_6H_3-CH{=}CH-NO_2.$$

Bouveault und Wahl haben das Piperonylidennitromethan und einige ähnliche Verbindungen zu Oximen zu reduzieren vermocht. Als geeignetes Reduktionsmittel empfehlen diese Autoren allgemein Aluminiumamalgam oder Zink und Essigsäure, womit sich noch bessere Resultate erzielen lassen sollen. Detaillierte Angaben über die Durchführung dieser beiden Verfahren werden nicht gemacht.

Eine Reihe von Versuchen mit Aluminiumamalgam, die in der verschiedenartigsten Weise vorgenommen wurden, ergab kein zufriedenstellendes Resultat.

Auch die Reduktion mit Zink und Essigsäure führte zunächst nicht zum Ziele und erst nach langwierigen Versuchen unter mannigfacher Änderung der Bedingungen konnte ich den gewünschten Körper auf folgendem Wege erhalten:

5 *g* des Nitrokörpers wurden in 250 *g* Wasser suspendiert und mit der berechneten Menge Eisessig im Betrage von 7 *g* und einem starken Überschuß von Zinkstaub, zirka 10 *g*, durch 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde siedend

Digitized by Google

heiß filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Homopiperonylaldoxim

$$CH_2O_2-C_6H_3-CH_2-CH=NOH$$

in farblosen Blättern aus, die aus heißem Wasser umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug ungefähr 70% von der theoretischen. Als Schmelzpunkt fand ich abweichend von Bouveault und Wahl, die denselben mit 120° angeben, nur eine Temperatur von 118° C., die Elementaranalyse lieferte jedoch Werte, die dem Aldoxim von der oben angeführten Formel sehr gut entsprechen.

0·1412 *g* Substanz ergaben 0·3118 *g* CO_2 und 0·0659 *g* H_2O.
0·1881 *g* Substanz ergaben bei 749 *mm* Barometerstand und 19° C. 13·1 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9O_3N$
C	5·18	5·07
H	60·22	60·29
N	7·89	7·84

Auch mit Zinkstaub und Salmiak in wässeriger Lösung nach dem Verfahren, welches Bamberger und Wohl[1] zur Überführung des Nitrobenzols in das Phenylhydroxylamin angewendet haben, gelang die Reduktion des Nitrokörpers, doch lieferte sie keine so gute Ausbeute wie die zuerst angeführte Methode.

Nitril der Homopiperonylsäure.

Zum Zwecke der Darstellung dieses Nitrils wurden 25 *g* des Homopiperonylaldoxims mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 30 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Soda neutralisiert und hierauf ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Ätherauszuges mit Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert.

[1] Berl. Ber., *27*, 1347.

Digitized by Google

Der Rückstand erwies sich als das gesuchte Nitril

$$CH_2O_2—C_6H_3—CH_2CN.$$

Dasselbe ging bei der Destillation im Vakuum sub 14 *mm* bei 159° als gelbliches Öl über, das nach einiger Zeit in der Vorlage zu kompakten weißen Kristallen erstarrte. Diese zeigten gereinigt den Schmelzpunkt 42° C.

Die Elementaranalyse ergab für:

I. 0·2789 *g* Substanz 0·6840 *g* CO_2 und 0·1132 *g* H_2O.
II. 0·2062 *g* Substanz 0·5066 *g* CO_2 und 0·0815 *g* H_2O.

Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für 0·1780 *g* Substanz bei 752 *mm* Barometerstand und 20° C. 14·0 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_7O_2N$
C	66·89	67·01	67·08
H	4·51	4·39	4·35
N	8·84	—	8·70

Acetylderivat des Homopiperonylaldoxims.

Bei einem zweiten Versuch zur Darstellung des Nitrils wurde das Oxim nur durch 15 Minuten mit der vierfachen Menge von Essigsäureanhydrid gekocht, die weitere Behandlung aber genau wie früher durchgeführt. Die Destillation des Reaktionsproduktes bei 14 *mm* Vakuum lieferte nach einem Vorlauf von Essigsäure und einer kleinen Fraktion von Nitril bei 159° eine Hauptfraktion, die bei einer Temperatur von 177° als ein beinahe farbloses schweres Öl überging, das sofort im Ansatzrohre des Destillationskolbens zu weißen Kristallen erstarrte. Diese hatten nach der Reinigung einen Schmelzpunkt von 96°C.

Die Verbrennungsanalyse gab die folgenden Werte:

I. Für 0·2163 *g* Substanz 0·4711 *g* CO_2 und 0·0955 *g* H_2O.
II. Für 0·1555 *g* Substanz 0·3391 *g* CO_2 und 0·0695 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für 0·1191 *g* Substanz bei 746 *mm* Barometerstand und 25°C. Temperatur 7·2 *cm*³ Stickstoff.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N$
C....	59·40	59·47	59·69
H	4·91	4·97	5·02
N	6·61		6·35

Diese Analysen entsprechen einem Körper

$$CH_2O_2—C_6H_3—CH_2CH \doteq NOCO—CH_3$$

und hat man es hier also mit einem Acetylderivat des Homopiperonylaldoxims zu tun. Daß diesem Körper die soeben angeführte Formel zuerkannt werden muß, ergab der folgende Versuch:

Bei längerem Erhitzen desselben im Ölbade unter Rückfluß gelang es, Essigsäure abzuspalten und dadurch wieder das Nitril zu erhalten. Es ist daher auch für den Vorlauf von Essigsäure bei der Vakuumdestillation der Grund darin zu suchen, daß schon bei dieser Temperatur teilweise Essigsäure vom Acetylderivat abgespalten wurde.

Die Entstehung dieses Acetylderivates spricht dafür, daß bei der Reduktion des Piperonyliden-Nitromethans die Antiform des Oxims entsteht, da andernfalls der Übergang zum Nitril leichter und glatter von statten gehen dürfte.

Aus dem Nitril entsteht durch Verseifen in fast quantitativer Ausbeute schließlich die Homopiperonylsäure.

Diese Verseifung wurde in folgender Weise durchgeführt:

5 *g* des Nitrils wurden mit 150 cm^3 einer alkoholischen Kalilösung (1 *g* KOH auf 20 cm^3 Alkohol) durch 6 Stunden am Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nachdem der Alkohol durch Destillation entfernt worden war, löste ich den Rückstand im Wasser und versetzte diese Lösung mit einem Überschusse von Schwefelsäure, worauf nach Konzentration der Flüssigkeit die im Wasser leicht lösliche Homopiperonylsäure sich in großen, farblosen Blättern ausschied und zur Reinigung nochmals aus heißem Wasser umkristallisiert wurde. Ihr Schmelzpunkt von 127° C. stimmte mit den vorliegenden Angaben genau überein und auch die Verbrennungsanalyse lieferte entsprechende Resultate.

Digitized by Google

Es ergaben 0·2906 *g* Substanz 0·6380 *g* CO_2 und 0·1161 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_4$
C	59·88	59·98
H	4·44	4·44

Die zweite Aufgabe, die ich mir gestellt hatte, war der synthetische Aufbau des Safrols

$$CH_2O_2-C_6H_3-CH_2-CH=CH_2$$

Zu diesem Zwecke trachtete ich zunächst den der Homopiperonylsäure entsprechenden Aldehyd, das Homopiperonal

$$CH_2O_2-C_6H_3-CH_2-CHO,$$

dessen Oxim mir ja bereits vorlag, zu erhalten. Eine Reihe von Versuchen, diesen Aldehyd aus dem Homopiperonylaldoxim darzustellen, ergab jedoch merkwürdigerweise keine positiven Resultate. Zwar besaß eine durch wenige Minuten mit einigen Tropfen Salzsäure erwärmte wässerige Lösung des Oxims einen eigenartigen blumigen Geruch und zeigte auch sämtliche Aldehydreaktionen, doch war die Menge des erhaltenen Aldehyds stets so gering, daß eine Charakterisierung desselben nicht durchführbar war.

Bei längerem Kochen sowie bei Anwendung einer weniger verdünnten Salz- oder Schwefelsäure entstand ein harzartiges Produkt. Bei den Versuchen, dasselbe im Vakuum zu destillieren, ging auch bei sehr hoher Temperatur nichts in die Vorlage über. Ebensowenig gelang es, den gewonnenen Körper durch Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen.

Auch die Ersetzung der Salzsäure durch salpetrige Säure, die entweder direkt eingeleitet oder in der Lösung selbst aus Silbernitrit und der berechneten Menge Salzsäure erzeugt wurde, war vergeblich, da selbst bei mehrstündiger Behandlung keine Einwirkung zu konstatieren war und stets wieder das unveränderte Aldoxim erhalten wurde.

Digitized by Google

Da sich also keine Möglichkeit bot, auf diese Weise zum Ziele zu gelangen, so unternahm ich den Versuch, aus dem Homopiperonylaldoxim auf dem Umwege über das entsprechende Amin den Homopiperonylalkohol zu gewinnen, der dann als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Homopiperonals benützt werden kann.

Homopiperonylamin.

Am einfachsten wäre es gewesen, dieses Amin auf dem direkten Wege durch kräftige Reduktion des Oxims zu erhalten. Darauf abzielende Versuche mißlangen jedoch, da bei energischer angreifenden Reduktionsmitteln in saurer Lösung vollständige Verharzung eintrat. Die Auffindung eines anderen geeigneten Verfahrens scheiterte vor allem an der Unlöslichkeit des Oxims in den angewendeten Lösungsmitteln.

Infolge dieser negativen Resultate schlug ich den Umweg über das Nitril der Homopiperonylsäure ein. Die Reduktion dieser Verbindung ergab das gewünschte Amin

$$CH_2O_2—C_6H_3—CH_2—CH_2—NH_2.$$

Die Darstellung desselben erfolgte durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung auf das Nitril nach der Methode von Mendius in folgender Weise:

Zu der siedenden Lösung von 3 *g* des Nitrils in 50 cm^3 Alkohol wurden allmählich 5 *g* metallisches Natrium hinzugefügt. Nach beendigter Reaktion wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, wobei sie sich durch ausgeschiedene Öltröpfchen stark trübte, und hierauf ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Hiebei gewann ich ein farbloses Öl, das sub 17 *mm* bei 145° C. überging.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. Für 0·1772 *g* Substanz 0·4234 *g* CO_2 und 0·1090 *g* H_2O.
II. Für 0·1805 *g* Substanz 0·4317 *g* CO_2 und 0·1086 *g* H_2O.

Die Stickstoffbestimmung nach Dumas ergab für 0·1379 *g* Substanz bei 748 *mm* Barometerstand und 24° C. Temperatur 10·8 cm^3 N.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$
C	65·17	65·23	65·39
H	6·83	6·69	6·73
N	8·64		8·50

Ein weiterer Versuch, bei dem die Lösung des Nitrils nicht in absolutem Alkohol, sondern in Amylalkohol stattfand, gab ebenfalls gute Resultate. Die Reduktion selbst führte ich analog dem vorigen Versuche aus und schüttelte dann die amylalkoholische Lösung mit Wasser durch, um das überschüssige Natriumamylat zu entfernen. Die wässerige Lösung trennte ich im Scheidetrichter von der amylalkoholischen und destillierte den Rückstand der letzteren im Vakuum.

Von großer Wichtigkeit bei der Reduktion war es, daß der angewendete Äthyl-, respektive Amylalkohol auf das vollständigste von Wasser befreit war, sowie der Ausschluß jeder Luftfeuchtigkeit, da sonst durch das entstehende Natriumhydroxyd ein Teil des gegen verseifende Mittel sehr empfindlichen Nitrils in Homopiperonylsäure überging.

Salzsaures Salz des Amins. Die salzsaure Lösung von 2*g* des Amins wurde zur Trockne eingedampft und die entstandenen Kristalle im Vakuum über Schwefelsäure durch 24 Stunden stehen gelassen.

Das Salz zeigte einen Schmelzpunkt von 197°C. und ließ sich im Wasser sehr leicht lösen. Der Chlorgehalt konnte durch direktes Fällen mit Silbernitrat bestimmt werden und erhielt ich für 0·1130*g* Substanz 0·0789*g* AgCl, was einem Chlorgehalt von 17·35% Cl entspricht. Berechnet für $C_9H_{11}O_2N$—HCl 17·58% Cl.

Homopiperonylalkohol.

Um diesen Alkohol zu erhalten, machte ich den Versuch, nach der für die Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre Amine im allgemeinen gültigen Reaktion im vorliegenden Falle zum Ziele zu kommen. Diese Darstellung nach der Gleichung

Digitized by Google

$$CH_2O_2-C_6H_3-CH_2-CH_2-NH_2 + HNO_2 = CH_2O_2-C_6H_3CH_2-CH_2(OH) + N_2 + H_2O$$

konnte in der Tat durchgeführt werden.

Zu diesem Zwecke ließ ich auf 3 *g* des salzsauren Amins in wässeriger Lösung die berechnete Menge von 2·3 *g* frisch bereiteten Silbernitrits einwirken und verfuhr dabei in der Weise, daß ich der am Wasserbade unter Rückfluß mäßig erwärmten Lösung das Silbernitrit allmählich zusetzte. Die Reaktion ging unter Stickstoffentwicklung glatt von statten. Die Lösung wurde ausgeäthert, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand nach Abdunstung des Äthers im Vakuum destilliert. Sub 18 *mm* ging das Produkt bei 164° über. Es erwies sich als eine beinahe farblose, ölige und stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch.

Die Elementaranalyse ergab für:

I. 0·3302 *g* Substanz 0·7849 *g* CO_2 und 0·1871 *g* H_2O.
II. 0·3081 *g* Substanz 0·7319 *g* CO_2 und 0·1716 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$
C	64·83	64·79	65·02
H	6·29	6·19	6·08

Es bliebe nun noch die Aufgabe, diesen Alkohol in den entsprechenden Aldehyd, das Homopiperonal, überzuführen, dessen Darstellung aus dem Homopiperonylaldoxim, wie bereits angeführt, nicht ermöglicht werden konnte. Leider verhindern mich die Verhältnisse, mich vorläufig mit diesem interessanten Thema weiter zu befassen.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich am Schlusse der Arbeit Herrn Professor Dr. C. Pomeranz für die rege Teilnahme an dem Fortgange der Versuche und für die vielen fördernden Ratschläge, die er mir bei der Arbeit erteilte, meinen wärmsten Dank ausspreche.

Digitized by Google

Zur Konstitution der aus dem Para-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indolinbase

von

Artur Konschegg.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1906.)

Zur Fortsetzung der unter dem Titel »Über eine neue Methylenindolinbase« in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung[1] habe ich weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Dieselben sind nun so weit beendigt, daß die in der damaligen Abhandlung noch nicht bestimmt ausgesprochene sekundäre Natur dieser Base nunmehr erwiesen erscheint.

Diese Untersuchungen erfuhren nur dadurch eine wesentliche Verzögerung, daß die Herstellung einer größeren Menge des Acetylproduktes, das ich in meiner früheren Abhandlung bereits erwähnt hatte, durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid und Kalilauge nicht mehr gelingen wollte. Der Grund hiefür dürfte darin liegen, daß das Acetylprodukt sehr leicht verseifbar ist und daher schon bei geringem Überschuß von Kalilauge wieder in Base und Essigsäure übergeht. Es resultierte nämlich nach der Extraktion der alkalischen Lösung mit Äther nur wieder immer die freie Base, die durch Luftoxydation immer dunkelbraun gefärbt wurde.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 931 (1905).

Digitized by Google

Ein Versuch der Acetylierung bei Gegenwart von Pyridin hatte auch keinen Erfolg.

Acetylierte man mit Acetylchlorid, so wurde die Base durch freiwerdende Salzsäure verändert.

Nach wiederholten Versuchen gelang es mir endlich, diese störenden Verhältnisse möglichst auszuschalten und die Acetylierung, wie folgt, durchzuführen:

Die Base wird in Äther gelöst und mit festem, nicht entwässertem essigsaurem Natron und wenig überschüssigem Acetylchlorid geschüttelt. Nach Zusatz von Wasser zur Lösung des Natriumacetats wird der Äther abgeschieden und dieser nunmehr mit schwacher Kalilauge bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren ein öliges Produkt, das beim Impfen mit den einmal früher erhaltenen Kristallen des Acetylproduktes sofort kristallinisch erstarrt. Die Kristalle lassen sich mit heißem Petroläther umkristallisieren.

Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Die Analyse des aus Petroläther umkristallisierten Produktes ergab:

0·1244 *g* Substanz gaben 0·3557 *g* Kohlendioxyd und 0·0906 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{17}NO$
C	77·98	78·14
H	8·12	7·9

Die Kristalle zeigen, wie ich in der früheren Abhandlung[1] erwähnte, einen Schmelzpunkt von 104° und sind durch Lauge leicht verseifbar, wobei die Base $C_{12}H_{15}N$ zurückgebildet wird.

Das Acetylprodukt ist somit ein am Stickstoff acetyliertes Derivat und die Base selbst ist demnach als eine sekundäre der Formel

[1] L. c.

Digitized by Google

CH_3 $C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ $C{=}CH_2$ N H

aufzufassen.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung bildet das Verhalten dieser Base gegen Jodmethyl.

Nach A. Pinner und A. Franz[1] war hier, falls man es mit einer sekundären Base zu tun hatte, bei der Methylierung vorerst kein einheitliches Produkt zu erwarten, da sich neben jodwasserstoffsaurem Salz der tertiären Base auch jodwasserstoffsaures Salz der sekundären Base neben in Lösung gebliebener freier tertiärer Base bilden mußte.

Tatsächlich resultierte auch bei Behandlung der Base mit Methyljodid neben einer violett gefärbten Lösung eine kristallinische Ausscheidung, welche neben den Kristallen des äußerst leicht löslichen Jodhydrats der unveränderten Base auch das schwerer lösliche Salz der neuen Base enthielt. Die darüber stehende Lösung enthielt eine freie Base, die durch ihre violette Färbung und durch das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, wodurch kristallisiertes Salz ausgeschieden wurde, sich wesentlich von der ursprünglich angewendeten Base unterschied.

Bei dieser Einwirkung von Jodmethyl wurden folgende Verhältnisse eingehalten.

Zu einer Lösung von 5 *g* *B*-3-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolin in 25 *g* Methylalkohol wurden 4 *g* Methyljodid zugegeben und dieses Gemisch 14 Stunden auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches gab ich noch 2 cm^3 Jodwasserstoffsäure hinzu, um die freie tertiäre Base in ihr Jodid überzuführen. Nach dem Einengen im Vakuum über Kalk resultierte ein Rückstand, der eine dunkel braunrote kristallisierte Masse bildet und bei obigen Mengen 7 *g* betrug.

---

[1] Vergl. A. Pinner und A. Franz, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *38*, 1539 (1905).

Digitized by Google

Versucht man diese Masse aus heißem Methylalkohol umzukristallisieren, so fällt beim Erkalten stets wieder dasselbe unreine Produkt heraus. Setzt man jedoch zum Methylalkohol noch schweflige Säure und Jodkalium zu, so erhält man beim Umkristallisieren ein anscheinend homogenes, in Prismen kristallisierendes gelbliches Produkt, welches bei 229° schmilzt, das sich aber nach der Bestimmung des Jodgehaltes noch als ein Gemisch der Jodide der sekundären und tertiären Base erwies. Ich versuchte nun eine Trennung durch Umkristallisieren aus Chloroform herbeizuführen, jedoch war dies auch ohne Erfolg, da die Kristalle erst nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wieder zu erhalten waren.

Erst durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Kristalle mit relativ viel Äther konnte ich eine Trennung herbeiführen, da sich hiedurch das Salz der methylierten Base in Form von schwach gelblich gefärbten, seidenartig glänzenden Nädelchen abschied, während die stark rot gefärbte Lösung das Salz der ursprünglichen Base enthielt, das aber erst beim vollkommenen Verdunsten der Lösung in Form von stark braunrot gefärbten Kristallen zurückblieb.

Der durch Äther gefällte kristallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit schweflige Säure hältigem Ätheralkohol gewaschen und darauf nochmals in heißem schweflige Säure hältigem Alkohol gelöst. Nun schied sich schon beim Erkalten ein beträchtlicher Teil des Salzes aus, der nochmals auf gleiche Weise gereinigt wurde.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zeigten die Kristalle einen Schmelzpunkt von 228° und ergaben bei der Analyse:

I. 0·2143 *g* Substanz gaben 0·3865 *g* Kohlendioxyd und 0·1153 *g* Wasser.

II. 0·2207 *g* Substanz gaben bei 15° und 716 *mm* Druck 9·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

III. 0·1888 *g* Substanz gaben 0·1399 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_{18}NJ$
	I	II	III	
C	49·19	—	—	49·52
H	6·02	—	—	5·71
N	—	4·79	—	4·45
J	—	—	40·05	40·32

Digitized by Google

Darstellung des *B*-3-Methyl-*Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins.

Zur Darstellung dieser freien Base wurde das Jodid in Wasser gelöst und nach Zugabe von überschüssiger Kalilauge mit Äther geschüttelt.

Die ätherische Lösung färbt sich an der Luft bald blaßrot und verdunstende Tropfen hinterlassen einen dunkel karminroten Rückstand, der jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Nach 12stündigem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert, wobei die Base als rotviolettes Öl zurückbleibt, das bei der Destillation im Vakuum bei 10 *mm* Druck bei 134° als farbloses Öl übergeht. Das Destillat wurde sofort in zugeschmolzenen Glasröhrchen aufbewahrt.

Eine Analyse der destillierten Base ergab:

I. 0·1915 *g* Substanz gaben 0·5842 *g* Kohlendioxyd und 0·1604 *g* Wasser.

II. 0·1921 *g* Substanz gaben bei 17° und 721 *mm* Druck 13·7 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{17}N$
	I	II	
C	83·19	—	83·42
H	9·3	—	9·1
N	—	7·84	7·49

Wie das von A. Plangger[1] hergestellte *B*-1-Methyl-*Pr*-1-*n*-Methyl-3-Dimethyl-2-Methylenindolin zeigt auch die von mir hergestellte Base das für die Fischer'sche Base charakteristische Verhalten, sich an der Luft rot zu färben und mit Eisenchlorid und Salzsäure ein Eisendoppelsalz zu geben.

Die Base ist löslich in Äther, Alkohol und Säuren und bildet sowohl mit Platinchlorid als auch mit ätherischer Pikrinsäurelösung gut kristallisierende Salze.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 833 (1905).

Digitized by Google

Das durch Zusammenbringen von ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure erhaltene Pikrat kristallisiert in gelben durchsichtigen Plättchen und kann aus Benzol umkristallisiert werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 122°.

Aus der Analogie zur Fischer'schen Base und der Bildung aus dem *B*-3-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolin muß man der Base folgende Strukturformel zuerkennen:

CH_3 C CH_3 CH_3 $C{=}CH_2$ N CH_3

während ihre Salze gerade so, wie dies für die Fischer'sche Base anzunehmen ist, Salze einer quaternären Base sind, denen, wie z. B. dem Jodid, die Formel:

CH_3 C CH_3 CH_3 CCH_3 N CH_3J

zukommt.

Für die nicht methylierte Base, deren sekundäre Natur durch die oben nachgewiesene Bildung des am Stickstoff acetylierten Produktes erwiesen wurde, können ähnliche Umlagerungen bei der Salzbildung angenommen werden, so daß wohl der freien Base die Konstitution

CH_3 C CH_3 CH_3 $C{=}CH_2$ N H

zukommt, ihre Salze (die übrigens schwer kristallisiert erhalten werden können) aber, wie z. B. das der Jodwasserstoffsäure, folgender Formel entsprechen:

Digitized by Google

$$\text{CH}_3\text{-}C_6H_3\text{<}^{\text{C(CH}_3)_2}_{\text{N(JH)=C-CH}_3}$$

Es würde dieser Umstand erklären, warum Plancher[1] die Base, welche er aus Phenylhydrazin und Isopropylmethylketon erhielt, als tertiäre angesprochen hat und für diese dann auch die Bezeichnung Trimethylindolenin gewählt hat.

---

[1] G. Plancher, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, *31*, 1488 bis 1499, und Jahresber. über die Fortschritte der Chemie für 1898, 2329.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. II. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Äther des Kynurins

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1906.)

Die Untersuchung der Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Pyridoncarbonsäuren hat ergeben,[1] daß das relative Verhältnis von *o*- und *n*-Äthern, welche bei dieser Reaktion entstehen, von der Natur und Stellung der Substituenten in hohem Maße abhängig ist.

Die Fortführung dieser Untersuchung, welche nunmehr auch auf γ-hydroxylierte Chinolinderivate ausgedehnt wurde, ließ vor allem die Bearbeitung der Stammsubstanz dieser Gruppe, des Kynurins,

OH

N

wünschenswert erscheinen.

Da die beiden möglichen Methyläther

OCH_3 — N und O — NCH_3

noch unbekannt sind, galt es vorerst, dieselben darzustellen und zu charakterisieren.

---

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1311 (1905).

Diese Aufgabe erschien um so lockender, als Wenzel im Verlaufe seiner schönen Arbeit:[1] »Synthese des Kynurins« zum Schlusse kam, daß vom Äthylkynurin nur eine Form, und zwar diejenige des Stickstoffäthers:

O

NC_2H_5

realisierbar sei.

Einwirkung von Natriummethylat auf γ-Chlorchinolin.

Beim Erhitzen von γ-Chlorchinolin mit Natriumäthylat auf 120° hatte Wenzel seinen Stickstoffäther erhalten; es mußte daher vorerst versucht werden, ob etwa hier durch Einwirkenlassen des Alkoholates bei niedrigerer Temperatur ein andersartiger Reaktionsverlauf statthabe. Das war um so leichter möglich, als ja nach meiner Beobachtung an den Nitroopiansäureestern[2] schon eine geringe Temperaturänderung (Zimmertemperatur bis Siedepunkt des Jodmethyls) genügen kann, die ausschließliche Bildung je eines von zwei isomeren Estern zu veranlassen, beziehungsweise zu verhindern.

Der Wenzel'sche Versuch wurde dementsprechend in der Methylreihe zunächst bei Zimmertemperatur wiederholt.

10 *g* Chlorchinolin wurden mit 1·8 *g* Natrium, welches in 40 cm^3 Methylalkohol aufgelöst worden war, 17 Tage lang in verschlossener Flasche stehen gelassen. Es hatte nach dieser Zeit starke Chlornatriumabscheidung stattgefunden. Die hellgelbe Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich Öltröpfchen abschieden, und mit Salzsäure übersättigt. Die nunmehr klare Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Spuren von Chlorchinolin extrahiert wurden.

---

1 Monatshefte für Chemie, *15*, 453 (1894). — Leider ist die Zitierung dieser ersten Kynurinsynthese in der »Constitution chimique des alcaloïdes végétaux« von Amé Pictet zu Gunsten derjenigen von Claus und Howitz übersehen worden.

2 Monatshefte für Chemie, *26*, 1298 (1905).

Digitized by Google

Die salzsaure Lösung lieferte auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung eine voluminöse weiße Fällung *A*. Das Filtrat *B*, mit Kalilauge übersättigt und mit Wasserdampf behandelt, ergab etwa 2 *g* unverändertes Chlorchinolin.

Das Quecksilbersalz *A* wurde aus heißem Wasser, worin es schwer löslich ist, umkristallisiert und dadurch in Form schöner langer Nadeln vom Schmelzpunkte 188 bis 190° (unter Zersetzung) erhalten. Dieses Salz ist vollkommen lichtbeständig und konnte unverändert bei 80° getrocknet werden. Da es noch schwachen Geruch nach Chlorchinolin zeigte, wurde es nochmals aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt unverändert blieb und der Geruch verschwand.

Wie die Methoxylbestimmung zeigte, war das Salz ein Derivat des Sauerstoffäthers von der Formel $C_{10}H_9ON.HCl.HgCl_2$.

0·364 *g* ergaben 0·182 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	6·7	6·5

Das Quecksilbersalz wurde nunmehr in heißem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat bis zum Verschwinden des Geruches konzentriert.

Ein Teil der Lösung wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch momentan feine, fast farblose, glänzende Flitterchen ausgeschieden wurden, welche sich auf dem Filter zu einer hellockergelben Masse zusammensetzten. Aus heißer verdünnter Salzsäure umkristallisiert, schmolz das Produkt unter Zersetzung bei 227 bis 228°.

Der Rest der salzsauren Lösung mit Goldchlorid zusammengebracht, ließ sofort ein hellzitronengelbes Pulver ausfallen. Nach dem Umkristallisieren aus viel heißer verdünnter Salzsäure wurden kleine zitronengelbe Kriställchen erhalten, deren von Zersetzung begleiteter Schmelzpunkt bei 196 bis 197° lag.

0·312 *g* des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen nach dem Glühen 0·122 *g* Gold.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_9ON.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au	39·5	39·0

Da somit erwiesen war, daß durch die Einwirkung des Natriummethylates bei Zimmertemperatur der Sauerstoffäther entsteht, wurde ein zweiter Versuch unternommen, bei dem 15 *g* Chlorchinolin mit 3 *g* in 60 cm^3 Methylalkohol gelöstem Natrium 1 Stunde lang im Autoklaven auf 130° erhitzt wurden.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein schweres Öl zu Boden sank, und zweimal mit Äther und danach noch einmal mit Chloroform extrahiert.

Die vereinten Extrakte wurden getrocknet und filtriert und hinterließen ein fast farbloses Öl von schwachem, an Benzaldehyd und Fenchel erinnerndem Geruche, dessen alkoholische Lösung Lackmuspapier bläut.

Die Substanz wird im Eis-Kochsalz-Gemisch fest und kann durch Abpressen auf gekühlten Tonscherben und nochmaliges Schmelzen und Ausfrierenlassen bis auf den Schmelzpunkt 31° gebracht werden. Die Tonscherben wurden mit Äther ausgekocht und so ein Öl erhalten, das auch wieder nahezu vollständig kristallisierbar und mit der reineren Partie identisch war, vor allem auch kein Chlor enthielt.

Die reine Substanz wurde nunmehr in einem Fraktionierkölbchen erhitzt. Bei 245° gingen farblose Tropfen über, die nach dem Abkühlen und Impfen erstarrten und sich als unveränderte Substanz erwiesen. Bei der Fortsetzung der Destillation begann das Thermometer plötzlich sprungweise zu steigen und bei einer über 360° liegenden Temperatur ging nunmehr eine farblose Flüssigkeit über, die im Kühlerhalse zu einer harten, schwach gelben Masse erstarrte.

Diese feste Partie ist von dem flüssigen Anteile sehr leicht durch Waschen mit Äther — worin sie fast unlöslich ist — und nachher durch Aufnehmen in Wasser, worin sie sehr leicht, dagegen die Flüssigkeit fast gar nicht löslich ist, zu trennen. Die wässerige Lösung wurde mit etwas Tierkohle entfärbt und eingedampft. Der kristallinische Rückstand, der offenbar ein

Digitized by Google

Hydrat ist, schmilzt gegen 90° und gibt gegen 110° Dampfblasen (Wasser) ab. Im Trockenkasten längere Zeit auf 100° erhalten, bleibt der Körper fest und schmilzt beim Erhitzen auf 143°. Die nochmals aus Benzol umkristallisierte Substanz ist vollkommen geruchlos und reagiert neutral. Offenbar ist bei der Destillation eine partielle

Umlagerung des Methoxykynurins in *n*-Methylkynurin

eingetreten.

Nahezu quantitativ gelingt diese Operation beim kurzen Eintauchen des in einer dünnwandigen Eprouvette befindlichen Methoxykynurins in ein auf 300 bis 310° erhitztes Metallbad. Die Flüssigkeit gerät ins Sieden, aber bald hört das Kochen auf und es bleibt ein in der Hitze leicht bewegliches, schwach gefärbtes Liquidum zurück, das beim Erkalten rasch und vollständig erstarrt und, wie oben angegeben, gereinigt wurde.

Mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·7 zwei Stunden lang gekocht, blieb die Substanz unverändert, gab aber bei der *n*-Methylbestimmung den der Formel

O

NCH$_3$

entsprechenden Wert.

0·245 *g* lieferten 0·192 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3	9·5	9·0

Dampft man die salzsaure Lösung des *n*-Äthers bis auf ein kleines Volum ab, so kristallisiert nach dem Erkalten das Chlormethylat des Kynurins aus. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Wasser, schwer löslich in Aceton. Aus einem Gemische von Methylalkohol und Aceton kristallisiert es in feinen Nadeln, die nicht sehr scharf bei 178° schmelzen.

Digitized by Google

Aurat. Die wässerige Lösung des Kynurinchlormethylates gibt mit Goldchlorwasserstoffsäure einen hellgelben Niederschlag, der in verdünnter heißer Salzsäure leicht löslich ist und beim Wiedererkalten in Form kleiner hellgelber Nadeln vom Schmelzpunkte 168 bis 170° erhalten wird.

Chlorplatinat. Dasselbe bildet nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure orangegelbe Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

Verbindung mit Quecksilberchlorid. Auch diese ist in Salzsäure wesentlich leichter löslich als das Salz des isomeren Äthers. Die aus verdünnter Salzsäure umkristallisierte Substanz schmilzt bei 178°.

Die vorstehenden Angaben zeigen, daß die beiden Methyläther des Kynurins in Bezug auf ihr chemisches und physikalisches Verhalten vollkommen den entsprechenden Derivaten des γ-Oxypyridins und γ-Oxychinaldins gleichen, wie aus der folgenden Tabelle deutlich hervorgeht.

Da nun aber festgestellt war, daß der *o*-Methyläther ein so leicht darstellbarer, vollkommen stabiler Körper sei, erschien die Angabe Wenzel's, daß in der Äthylreihe nur der Stickstoffäther beständig sei, doppelt merkwürdig.

Wie ich vor kurzem zeigen konnte[1] und wie dies auch nachher von E. Fischer beobachtet wurde,[2] können die Methyl- und Äthylester sich recht wesentlich verschieden voneinander verhalten. Ähnliche Unterschiede wären sonach auch für die Äther denkbar, obwohl zu betonen ist, daß gerade die Methylester die weniger stabilen zu sein pflegen; immerhin könnten die Verhältnisse auch einmal umgekehrt liegen.[3]

Vergleicht man indes die Angaben Wenzel's mit den in der folgenden Tabelle niedergelegten Daten, so fühlt man sich versucht, an einen Irrtum dieses Forschers zu glauben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 31 (1906). — Berl. Ber., *39*, 198 (1906).

[2] Berl. Ber., *39*, 455 (1906).

[3] So ist es ja auch vorläufig noch nicht gelungen, den zweiten Äthylester der Benzoylbenzoesäure darzustellen.

Digitized by Google

	γ-Methoxypyridin [1]	*n*-Methylpyridon [1]	γ-Methoxy-chinolin	*n*-Methylchinolon	γ-Methoxy-chinaldin [3]	*n*-Methyl-chinaldon [3]
Reaktion	alkalisch	neutral	alkalisch	neutral	alkalisch	neutral
Geruch	vorhanden	geruchlos	vorhanden	geruchlos	vorhanden	geruchlos
Schmelzpunkt	flüssig	gegen 90°	31°	143°	82°	175°
Siedepunkt	191°	über 200°, Vakuum	245°	über 360°	294–298°	—
Umwandlungs-temperatur	220°	—	300°	—	315°	—
Löslichkeit in Wasser	leicht löslich [2]	sehr leicht löslich, gibt ein Hydrat	fast unlöslich	leicht löslich, gibt ein Hydrat	fast unlöslich	leicht löslich, gibt ein Hydrat
Löslichkeit in Äther	löslich	schwer löslich	leicht löslich	fast unlöslich	leicht löslich	fast unlöslich
Pt-Salz	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich	leicht löslich	schwer löslich	ziemlich leicht löslich
Au-Salz	schwer löslich	leichter löslich	schwer löslich	leichter löslich	—	—
Hg-Salz	sehr schwer löslich	leicht löslich	sehr schwer löslich	ziemlich leicht löslich	—	—

Anmerkungen: [1] Haitinger und Lieben, Monatshefte für Chemie, *6*, 279 ff. (1885). — Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1314 (1905). [2] Das γ-Äthoxypyridin ist in Wasser zum mindesten schwer löslich. Peratoner und Azzarello, Rend. Acad. dei Lincei, XV, 1, 143 (1906). [3] Conrad und Limpach, Ber., *20*, 954 (1887).

Digitized by Google

Auf Grund der Analogie mit den entsprechenden Methylderivaten des γ-Pyridons, Kynurins und γ-Oxychinaldins ist vorauszusehen, daß der *n*-Äthyläther des Kynurins neutral reagiere, in Äther schwer und in Wasser leicht löslich sein müsse, daß sein Siedepunkt über 360° liege und daß er leicht lösliche Salze bilde.

Wenzel's Äther dagegen zeigt vielmehr die Eigenschaften, welche einem Sauerstoffäther zukommen müssen: Leichtlöslichkeit in Äther, Unlöslichkeit in Wasser, Siedepunkt unter 300° u. s. f.

Es ergab sich also die Notwendigkeit, die Versuche Wenzel's zu wiederholen.

Wie nicht anders zu erwarten, fand ich die Angaben dieses exakten Forschers im allgemeinen vollkommen zutreffend; nur muß ich dem Äthylkynurin einen deutlichen Geruch vindizieren — der namentlich in der Verdünnung z. B. mit Alkohol hervortritt — während Wenzel seinen Körper als geruchlos bezeichnet. Auch fand ich die Verbindungen mit Gold und Platinchlorwasserstoffsäure recht schwer löslich.

Der springende Punkt in Wenzel's Deduktionen ist die Beobachtung, daß sein Äther beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein Jodäthyl abspalte.

Diese Beobachtung erwies sich nun aber bei der Wiederholung der Äthoxylbestimmung als ungenau; gleichzeitig aber ergab sich in dem besonderen Verhalten des Äthylkynurins die Erklärung für dieses Versehen Wenzel's.

Während nämlich das Methylkynurin ebensowenig wie das γ-Methoxy-[1, 2] und Äthoxypyridin[2] ein auffälliges Verhalten zeigen, wird das Äthylkynurin von siedender Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 nur langsam angegriffen, so daß die Dauer der Bestimmung hier 6 bis 7 Stunden beträgt und auch der Beginn der Trübung im Silbernitratkölbchen verzögert ist.

Beim Arbeiten mit dem von mir angegebenen[3] und benützten Apparate, welcher ein sehr rasches Operieren gestattet

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1314 (1905).

[2] Peratoner und Azzarello, a. a. O.

[3] Monatshefte für Chemie, *25*, 1213 (1904).

Digitized by Google

und mittels dessen gewöhnlich schon nach 3 bis 5 Minuten, vom Beginne des Siedens der Jodwasserstoffsäure an gerechnet, der Jodsilber-Silbernitratniederschlag sichtbar wird, erhielt ich erst nach 12 bis 15 Minuten den Beginn einer Trübung, die sich nur langsam verstärkte. Da nun Wenzel mit einem älteren Apparat gearbeitet hat, welcher dem entstehenden Jodäthyl einen langen Weg, u. a. auch durch einen Geißler'schen Dreikugelapparat vorschrieb und zudem wahrscheinlich ziemlich viel Silberlösung verwendet hat, in der die ersten Anteile des Jodsilbers gelöst bleiben, konnte er, indem er bloß die normale Zeit bis zum eventuellen Eintritte der Reaktion abwartete, veranlaßt werden, den Versuch als negativ aufzufassen.

Das Äthylkynurin wurde durch wiederholtes Lösen in Chloroform, Waschen mit Wasser und Trocknen bei 100° vollkommen von Äther und Alkohol befreit.

0·266 *g* gaben nach 7stündiger Dauer des Versuches[1] 0·369 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O	26·6	26·0

Außerdem wurde das von Wenzel beschriebene Goldsalz analysiert.

0·487 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·2307 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet
9·1	8·8

Dauer der Bestimmung $6^1/_2$ Stunden.[1]

Die Schwerverseifbarkeit des Äthylkynurins ist übrigens nicht ohne Analogie.

So hat G. Goldschmiedt gefunden,[2] daß die Tetramethylellagsäure nicht den ganzen Alkylgehalt abspalten läßt, wenn

---

[1] Bei weiterem dreistündigen Kochen mit einer neuen Menge Silberlösung wurde absolut nichts mehr abgeschieden.

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 1147, Anm. (1905).

Digitized by Google

man die Bestimmung in üblicher Weise ausführt. Hier war Verwendung von stärkerer Jodwasserstoffsäure und mehrstündiges Kochen zur Beendigung der Reaktion erforderlich.

Schon früher hatten Decker und Solonina[1] angegeben, daß die Äthylderivate gewisser Thymolnitrosofarbstoffe nur dann den richtigen Äthoxylgehalt zeigen, wenn man die Substanz 3 bis 4 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·96 kocht.

Endlich hat vor wenigen Tagen Kauffmann[2] mitgeteilt, daß das Dimethoxybenzophenon durch bei 127° siedende Jodwasserstoffsäure nur bis zum Monomethyläther abgebaut werden kann.

Übrigens sei daran erinnert, daß, wie ich gefunden habe,[3] auch das γ-Cyanchinolin:

CN

N

das eine ähnliche Konstitution besitzt wie das Äthylkynurin:

OC_2H_5

N

durch große Schwerverseifbarkeit ausgezeichnet ist.

Sehr bemerkenswert aber bleibt jedenfalls das verschiedene Verhalten von Methyl- und Äthylderivat. Es ist beabsichtigt, derartigen Unterschieden nachzugehen; auf meine schon weiter oben zitierte Untersuchung über die verschiedene Stabilität von Methyl- und Äthylestern sei dabei nochmals verwiesen.

Wenzel stützt seine Ansicht von der Natur seines Äthylkynurins noch auf einen negativen Versuch, aus Kynurin-

---

[1] Berl. Ber., *36*, 2896 (1903).

[2] Ann., *344*, 48 (1906).

[3] Monatshefte für Chemie, *23*, 905 (1902).

Digitized by Google

silber mit Jodäthyl den »Sauerstoff«-Äther zu gewinnen; wie wir jetzt wissen, konnte er auf diese Art nur den aus Chlorchinolin erhaltenen Äther, der ja der *o*-Äther ist, erhalten.

Der weitere Versuch Wenzel's dagegen, die aus dem Kynurin mit Kali und Jodäthyl erhältlichen Äther zu charakterisieren, ist infolge ungeeigneter Durchführung notwendigerweise unvollständig. Wenzel schreibt: »Nachdem die Flüssigkeit neutral geworden war, habe ich in der bekannten Weise (Verjagen des Alkohols und Extrahieren mit Äther) den Pseudoäther erhalten.« Da nun der *n*-Äther in Äthyläther unlöslich oder zum mindesten sehr schwer löslich sein muß, blieb er bei dieser Extraktion beim Jodkalium und entzog sich der Beobachtung. Daß aber bei dieser Reaktion beide möglichen Äther entstehen, war schon aus einer alten, beiläufigen Notiz von Skraup[1] zu entnehmen.

Umlagerung von *o*-Äthylkynurin in *n*-Äthylkynurin.

Die Umlagerung erfolgt in gleicher Weise wie beim Methyläther, nur weniger glatt und bei höherer Temperatur (gegen 360°).

Man erhält so ein dunkles Harz, das in Äther fast unlöslich, dagegen in Wasser leicht löslich ist. Die durch Tierkohle entfärbte, fast neutral reagierende wässerige Lösung wurde eingedampft, der glasartige Rückstand in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorwasserstoffsäure versetzt. Nach einigem Stehen trat Trübung und dann Abscheidung eines anfangs öligen, dann kristallisierenden Niederschlages ein. Durch Umkristallisieren aus Salzsäure, worin das Salz ziemlich leicht löslich ist, werden hübsche, büschelförmig vereinte, zitronengelbe Nadeln erhalten, die gegen 155° unter Zersetzung schmolzen. Die Substanz gab bei vierstündigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure absolut kein Jodäthyl ab, wohl aber bei der Stickstoffäthylbestimmung nach Herzig-Meyer.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 729 (1889).

Digitized by Google

0·2884 *g* lieferten 0·1215 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5	5·6	5·2

Es ist also tatsächlich auch hier die Umlagerung des *o*- in den *n*-Äther gelungen.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monotolylharnstoffe, *m*-Xylylharnstoff und Thiophenylharnstoff

(II. Mitteilung)

von

J. Haager und **R. Doht,**

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1906.)

In diesen Monatsheften [1] berichteten wir über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Monophenylharnstoff. Aus dieser Mitteilung ging hervor, daß man je nach der Menge der in Reaktion tretenden Stoffe entweder Nitrosophenylharnstoff oder Phenylisocyanat erhält und wurde für die Bildung des letzteren ein experimentell begründetes Bild entworfen.

Der interessante Verlauf dieser Reaktionen veranlaßte uns, bei einigen homologen Harnstoffen salpetrige Säure in gleicher Weise zur Einwirkung zu bringen. Die Versuche ergaben bei *o*-Tolylharnstoff und *m*-Xylylharnstoff eine Bestätigung der von Walther und Wlodkowsky [2] beobachteten Gesetzmäßigkeit, daß diejenigen aromatischen Harnstoffe, deren Imidgruppe in Orthostellung zu Substituenten stehen, sich nicht nitrosieren lassen. Meta- und Paratolylharnstoff, bei denen die Orthostellung zur Imidgruppe nur mit Wasserstoff besetzt ist, lassen sich ebenso leicht wie Phenylharnstoff nitrosieren.

Auffallend ist, daß dieser Einfluß eines Ortho-Substituenten dagegen bei der Isocyanatbildung sich nicht beobachten ließ.

---

[1] R. Doht und J. Haager, Monatshefte für Chemie, *24*, 840.

[2] Walther und Wlodkowsky, Journal für praktische Chemie [2], *59*, 282.

Digitized by Google

Aus den drei isomeren Tolylharnstoffen sowie aus dem *m*-Xylylharnstoff konnte das entsprechende Carbonimid leicht erhalten werden.

Bei der Bildung von Phenylisocyanat aus Phenylharnstoff wurde gezeigt, daß intermediär Nitrosophenylharnstoff entsteht:

$$\begin{array}{lcl} C_5H_5-N-NO \quad H & & \\ \quad\quad\;\; | & \longrightarrow & C_6H_5-NH-NO+CO(OH)(NH_2) \\ \quad\;\; CO \;+\; OH & & \quad\downarrow \text{durch HCl} \qquad\quad \downarrow \\ \quad\quad\;\; | & & C_6H_5-N{=}N-Cl \qquad HNCO+H_2O \\ \quad\;\; NH_2 & & \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{C_6H_5NCO+N_2+HCl} \end{array}$$

Man muß daher bei der Bildung von *o*-Tolyl- und *m*-Xylylisocyanat vorübergehend auch die Existenz von Nitroso-*o*-Tolylbezüglicherweise Nitroso-*m*-Xylylharnstoff annehmen, wenn auch dieselben weder aus wässeriger noch aus Eisessiglösung in Substanz isoliert werden konnten.

Auf α- und β-Naphtylharnstoff wirkt in wässeriger Suspension zwar salpetrige Säure auch ein, doch konnte in keinem der beiden Fälle der Nitrosoharnstoff oder das entsprechende Isocyanat erhalten werden. Löst man β-Naphtylharnstoff in Eisessig, so gelingt es leicht, denselben mittels Natriumnitrit zu nitrosieren, während α-Naphtylharnstoff nicht reagiert, da eine Orthostelle zur Imidgruppe besetzt ist. Die Erklärung der Vorgänge ist dieselbe, wie sie bereits beim Monophenylharnstoff gegeben wurde, das dort erwähnte Formelbild kann aber in Einklang mit den Arbeiten von Hantzsch[1] folgendermaßen formuliert werden:

$$\begin{array}{ccccc} Ar & & Ar \qquad OH & & ArN{=}N-OH \\ \diagdown & & \diagdown \quad \diagup & & \searrow \\ N-NO & \rightarrow & N-N & \rightarrow & Ar-NCO+N_2+H_2O \\ \diagup & & \diagup \quad \diagdown & & \nearrow \\ H_2NCO & & H_2NCO \qquad OH & & H_2N.CO.OH \rightarrow H_2O+HNCO \end{array}$$

[1] Hantzsch, Ber. der deutschen chem. Ges., *30*, 626; Liebig's Annalen, Bd. 325, 330.

Digitized by Google

Demnach lagert sich Wasser an die Nitrosogruppe an, worauf Spaltung in Syndiazotat und Carbaminsäure eintritt, welche unter Austritt von Wasser in Cyansäure übergeht. Diese gibt mit den Syndiazotaten die Arylcarbonimide.

Die merkwürdige Bildung von Isocyanaten in Wasser steht nicht mehr vereinzelt da; so erhielten M. Forster und H. Attwell[1] beim Hinzufügen von festem Natriumnitrit zu dem in Eiswasser suspendierten Nitrat des Bornylcarbamids das Bornylisocyanat $C_{10}H_{17}NCO$, eine kristallinische, leicht flüchtige Substanz.

Experimenteller Teil.

1. Nitrosometatolylharnstoff.

15 *g* fein zerriebener *m*-Tolylharnstoff wird durch kräftiges Rühren in 500 *cm*³ Wasser, das 14·6 *g* Salzsäure (D = 1·19) enthält, suspendiert und unter guter Kühlung eine Lösung von 7 *g* Natriumnitrit (98 %) in 60 *cm*³ Wasser tropfenweise zugefügt. Die Bildung einer geringen Menge von *m*-Tolylisocyanat läßt sich an dem charakteristischen Geruche desselben erkennen, während die weißen Nädelchen des *m*-Tolylharnstoffes in die gelben des Nitrosoproduktes übergehen. Manchmal kommt es vor, daß die Nitrosierung sehr träge stattfindet; in diesem Falle kommt man aber rasch zum Ziele, wenn man die eben angegebenen Mengen von Salzsäure und Nitrit verdoppelt.

Um den Nitrosotolylharnstoff von eingeschlossenem, unverändertem Tolylharnstoff zu befreien und den letzteren noch in Reaktion zu bringen, kann man ihn absaugen und nach feinem Zerreiben noch einige Zeit in seinem Filtrate verrühren. Man saugt hierauf den Nitrosoharnstoff neuerdings ab, wäscht ihn mit Eiswasser und trocknet ihn an einem kühlen Orte im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd. Durch Lösen in wasserfreiem Äther und Ausfällen mit Petroläther läßt sich der Nitroso-*m* Tolylharnstoff in hellgelben Nädelchen erhalten, die sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch bräunen. Bei 0° C. kann er wie der Nitrosophenylharnstoff und die

[1] Proceedings chem. Soc., *20*, 91.



übrigen, später zu beschreibenden Nitrosoprodukte leicht mehrere Tage lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Der Nitroso-*m*-Tolylharnstoff zeigt die Liebermann'sche Reaktion, er ist in Alkohol sehr leicht löslich, weniger leicht in Benzol. Bei 80° C. schmilzt er unter Bildung brauner Zersetzungsprodukte von kresolartigem Geruch, der auch beim gelinden Erwärmen der wässerigen Suspension des Nitrosoharnstoffes auftritt.

Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1948 *g* Substanz lieferten 0·3836 *g* Kohlensäure und 0·0870 *g* Wasser.

II. 0·1523 *g* gaben bei 12·5° C. und 746 *mm* Barometerstand 30·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$
C	53·71	—	53·63
H	4·96	—	5·03
N	—	23·36	23·47

Im Filtrate des Nitrosoharnstoffes ist Diazotoluolchlorid mittels alkalischer β-Naphtollösung nachzuweisen.

2. Nitroso-*p*-Tolylharnstoff.

Die Darstellung dieses Produktes erfolgt in derselben Weise wie sie bei Nitroso-*m*-Tolylharnstoff beschrieben ist, nur braucht man in diesem Falle nicht so stark zu kühlen, wie dort angegeben wurde. Der weiße *p*-Tolylharnstoff geht wieder allmählich in das gelb gefärbte Nitrosoprodukt über, das man nach dem Trocknen durch Fällung mit Petroläther aus seiner ätherischen Lösung in feinen, zitronengelben Kriställchen rein erhält. Es zeigt dieselben Lösungsverhältnisse wie Nitroso-*m*-Tolylharnstoff und dieselbe leichte Zersetzlichkeit bei Zimmertemperatur. Auch gibt dieses Produkt wie das frühere die Liebermann'sche Reaktion. Bei 85° C. schmilzt

Digitized by Google

p-Nitrosotolylharnstoff unter starkem Schäumen und hinterläßt eine braune, harzige, phenolartig riechende Masse. Das nach dem Absaugen des Nitrosotolylharnstoffes resultierende Filtrat enthält geringe Mengen von *p*-Diazotoluolchlorid.

Bei der Analyse des im Vakuum getrockneten Produktes wurden folgende Werte erhalten:

I. 0·1988 *g* lieferten 0·3917 *g* Kohlensäure und 0·0909 *g* Wasser.

II. 0·1724 *g* Substanz gaben 36·6 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 730 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$
	I	II	
C	53·74	—	53·63
H	5·08	—	5·03
N	—	23·76	23·47

3. *o*-Tolylisocyanat aus *o*-Tolylharnstoff.

Wie bei der Bildung von Phenylisocyanat aus Phenylharnstoff beschrieben wurde, ist ein Überschuß an Salzsäure erforderlich.[1]

Auch hier ist ein Überschuß an Salzsäure anzuwenden, doch geht die Reaktion leichter und mit besserer Ausbeute als bei Phenylharnstoff von statten. Das gebildete *o*-Tolylisocyanat war niemals durch Kristalle verunreinigt, wie dies bei der Bildung von Phenylisocyanat leicht vorkommt (indem dasselbe Nitrosophenylharnstoff einschließt), sondern es scheidet sich das *o*-Tolylisocyanat in wasserhellen, großen Tropfen aus der Reaktionsflüssigkeit aus. Zur Darstellung desselben suspendiert man 15 *g* *o*-Tolylharnstoff durch kräftiges Rühren in 300 *cm*³ Salzsäure (150 *cm*³ Salzsäure D = 1·19 + 150 *cm*³ Wasser) und läßt bei 10 bis 15° C. rasch eine Lösung von 16 *g* Natriumnitrit in 80 *cm*³ Wasser einlaufen. Damit die Reaktion glatt verlaufe, ist gutes Rühren und rasche Durchführung des Versuches geboten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 851.

Digitized by Google

In obigem Falle wurden 12 *g* *o*-Tolylisocyanat erhalten, was einer Ausbeute von 90% entspricht. Dies ist um so merkwürdiger, wenn man bedenkt, daß sich das Isocyanat in Wasser bildet, mit dem es sonst so leicht reagiert.

Zur Isolierung des gebildeten Carbonimids gießt man die Reaktionsflüssigkeit durch ein mit Wasser befeuchtetes, gehärtetes Faltenfilter, auf welchem das Isocyanat zurückbleibt. Nach dem Waschen mit wenig Eiswasser trocknet man es über Phosphorpentoxyd und destilliert, wobei es einen Siedepunkt von 186° C. zeigt.

Die Analyse ergab folgende Zahlenwerte:

I. 0·1423 *g* Substanz gaben 0·3771 *g* Kohlensäure und 0·0680 *g* Wasser.

II. 0·2159 *g* lieferten 20·2 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 740 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_8H_7ON
	I.	II.	
C	72·27	—	72·18
H	5·31	—	5·26
N	—	10·62	10·52

Durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol wurde das *o*-Tolylisocyanat in den bei 256° C. schmelzenden Ditolylharnstoff übergeführt.

Die Reaktionsflüssigkeit, aus der das Tolylisocyanat abfiltriert worden war, enthält Diazotoluolchlorid.

o-Tolylcarbonimid bildet sich auch leicht, wenn man zur schwach erwärmten Lösung von *o*-Tolylharnstoff in Eisessig festes Natriumnitrit gibt; bei Zusatz von Wasser scheidet es sich in hellen Tropfen ab.

Wie erwähnt, wirkt salpetrige Säure in beiden Fällen, in wässeriger Verteilung wie in Eisessiglösung nur unter Bildung von Isocyanat ein, während die Entstehung von Nitroso-*o*-Tolylharnstoff nicht beobachtet werden konnte.

Digitized by Google

4. *m*-Tolylisocyanat aus *m*-Tolylharnstoff.

Die Darstellung desselben bietet keine Schwierigkeiten und wurde analog in der für das *o*-Tolylisocyanat beschriebenen Weise verfahren. Bei dem Einfließen der Nitritlösung kann es vorkommen, daß sich in geringer Menge ein braunes Nebenprodukt bildet, das aber durch Absaugen leicht zu entfernen ist. Aus 15 *g* *m*-Tolylharnstoff wurden 10 *g* *m*-Tolylisocyanat erhalten, was einer Ausbeute von 75% entspricht.

Nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd zeigte das Isocyanat den Siedepunkt von 183° C. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0·2004 *g* Substanz gaben bei 17° C. und 731 *mm* Lufdruck 19·2 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_7ON
N	10·68	10·53

Sein Verhalten gegen Wasser, absoluten Alkohol und Pyridin entspricht dem allgemeinen Verhalten der Isocyanate.

In der salzsauren Lösung ist Diazo-*m*-Toluolchlorid enthalten, dessen Anwesenheit durch Kuppeln mit β-Naphtol erkannt wurde. Das erhaltene *m*-Toluol-azo-β-Naphtol gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

0·1967 *g* lieferten 0·5610 *g* Kohlensäure und 0·0963 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}ON_2$
C	77·78	77·86
H	5·44	5·34

5. *p*-Tolylisocyanat aus *p*-Tolylharnstoff.

Benützt man die für die Darstellung des *o*-Tolylisocyanates angegebenen Mengenverhältnisse und verfährt man auch in gleicher Weise, so resultieren 52% der theoretisch möglichen Ausbeute an *p*-Tolylisocyanat vom Siedepunkt 187° C.

Digitized by Google

Dasselbe gab bei der Stickstoffbestimmung folgenden Wert:

0·1952 *g* lieferten 18·2 cm^3 Stickstoff bei 734 *mm* Barometerstand und 13° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_7ON
N	10·62	10·53

Bei der Isocyanatbildung entsteht auch *p*-Diazotoluolchlorid, dessen β-Naphtolkupplungsprodukt dargestellt wurde. Das erhaltene *p*-Toluol-azo-β-Naphtol schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 135° C.

6. *m*-Xylylisocyanat aus *m*-Xylylharnstoff.

Wird *m*-Xylylharnstoff (aus *m*-Xylidin und Kaliumcyanat erhalten)

in wässeriger Suspension mit Natriumnitrit und überschüssiger Salzsäure in derselben Weise behandelt, so erhält man leicht in guter Ausbeute *m*-Xylylisocyanat, das in gelblichen, großen Tropfen in der Reaktionsflüssigkeit verteilt ist. Nachdem es von dieser in der früher beschriebenen Weise getrennt worden war, zeigt es nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd den Siedepunkt von 215° C.

Es zeigt die gleichen Eigenschaften wie die übrigen Isocyanate, hält sich aber in der wässerigen Suspension viel länger unverändert als diese.

Die Analyse der frisch destillierten Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

Digitized by Google

I. 0·1327 *g* gaben 0·3577 *g* Kohlensäure und 0·0738 *g* Wasser.

II. 0·1533 *g* lieferten 12·9 cm^3 Stickstoff bei 737 *mm* Luftdruck und 17° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für C_9H_9ON
C	73·52	—	73·47
H	6·18	—	6·12
N	—	9·62	9·52

In der Reaktionsflüssigkeit befindet sich Diazo-*m*-Xylol, wie an der Farbstoffbildung mit Phenolen zu erkennen ist.

m-Xylylcarbonimid ist auch aus der Eisessiglösung des *m*-Xylylharnstoffes mit festem Natriumnitrit in guter Ausbeute zu erhalten, die Bildung eines Nitrosoproduktes konnte jedoch nicht beobachtet werden.

7. Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff.

Im Anschluß an diese Ergebnisse wurde noch die Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff versucht.

Hector,[1] welcher die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thioharnstoffe studiert hat, erhielt bei der Einwirkung desselben auf Thiophenylharnstoff einen Körper, von dem er sagt: Die neugebildete Verbindung, die mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder alkoholischer Jodlösung, wenn auch mit geringerer Ausbeute gleichfalls dargestellt werden kann, wird Dianilidooiazthiol genannt und besitzt folgende Konstitution:[2]

$$\begin{array}{c} C_6H_5.NH.C{-}S{-}C{-}HN.C_6H_5 \\ \quad\ \ \| \qquad \| \\ \quad\ \ N{-}{-}{-}N \end{array}$$

Auf Seite 1178 derselben Abhandlung betont der Verfasser: »Nebenprodukte werden keine gebildet«.

[1] Hector, Ber. d. deutschen chem. Ges. *22*, 1176 ff., *23*, 357 ff.

[2] Hofmann und Gabriel gaben dem Körper eine von der oben angeführten Formel abweichende Konstitution. Ber. d. deutschen chem. Ges. *25*, 1587.

Digitized by Google

Diese Behauptung steht aber mit den beobachteten Resultaten unserer diesbezüglichen Versuche in Widerspruch, da wir bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff bedeutende Mengen von Phenylsenföl erhielten. Es gelang zwar nicht, Nitrosothiophenylharnstoff als solchen abzuscheiden, doch läßt sich dessen vorübergehende Existenz annehmen und unter dieser Voraussetzung folgendes Reaktionsschema aufstellen.

$$\begin{array}{c} C_6H_5NH \\ | \\ CS \\ | \\ NH_2 \end{array} \; \begin{array}{c} + HNO_2 \\ \longrightarrow \end{array} \; \begin{array}{c} C_6H_5-N-NO \quad H \\ \cdots\cdots|\cdots\cdots \\ CS \qquad OH \\ | \\ NH_2 \end{array} \rightarrow C_6H_5NHNO + CS\begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

$$C_6H_5NHNO \xrightarrow{HCl} C_6H_5-N=NCl \qquad CS(OH)(NH_2) \rightarrow H_2O + HNCS$$

$$C_6H_5-N=NCl + HNCS \rightarrow C_6H_5NCS + HCl + N_2$$

Nach dieser Darstellung reagiert demnach die Thiocarbaminsäure mit dem Diazobenzolchlorid in statu nascendi unter Bildung von Phenylsenföl, während die Carbaminsäure unter denselben Verhältnissen Carbonimide liefert.

In vorwiegender Menge entsteht allerdings das von Hector beschriebene Dianilidooiazthiol, doch bildet sich auch das Senföl in einer Menge, die darauf schließen läßt, daß auch Thiophenylharnstoff ein dem Monophenylharnstoff ähnliches Verhalten gegen salpetrige Säure zeigt. Der Stickstoff, der nach obiger Gleichung bei der Bildung des Phenylsenföles entsteht, wurde als solcher abgeschieden und erkannt.

Die Bildung des Dianilidooiazthiols aus Thiophenylharnstoff läßt sich, wie auch schon Hector betonte, als ein Oxydationsprozeß auffassen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5NH-CS \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; NH \end{array} \; \begin{array}{c} SC-NH-C_6H_5 \\ | \qquad\qquad \\ H_2N \qquad\qquad \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5NH.C-S-CHNC_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ N-\!\!-\!\!-N \end{array} + 2H_2 + S.$$

Digitized by Google

Freier Wasserstoff tritt bei der Reaktion nicht auf; derselbe wirkt jedoch reduzierend auf die salpetrige Säure, indem er dieselbe zu Hydroxylamin und Ammoniak reduziert. Ersteres konnte zwar nicht nachgewiesen werden, da seine Abscheidung aus der Reaktionsmasse nicht gelang, wohl aber wurde in der Reaktionsflüssigkeit Ammoniak nachgewiesen.

Zur Darstellung des Phenylsenföles wurde in folgender Weise verfahren.

14 *g* fein zerriebener Thioharnstoff werden in 100 cm^3 Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) kalt gelöst und hierauf 100 cm^3 Wasser zugesetzt, wodurch man den Harnstoff sehr fein verteilt erhält. Zu der auf 3—5° C. abgekühlten Suspension läßt man unter kräftigem Umrühren eine Lösung von 5 *g* Natriumnitrit in 60 cm^3 Wasser langsam zufließen. Unter lebhafter Gasentwicklung und Geruch nach Carbylamin tritt Ausscheidung von Schwefel ein, welcher an die Oberfläche der Flüssigkeit steigt.

Derselbe schließt das gebildete Phenylsenföl ein und wird von der sauren Flüssigkeit, welche das Dianilidooiazthiol enthält, durch Filtration getrennt. Man wäscht den Filterrückstand wiederholt mit wenig Alkohol, welcher das Senföl aufnimmt und verdünnt hierauf die alkoholische Lösung mit viel Wasser. Hiebei scheidet sich das Phenylsenföl in kleinen Tröpfchen ab. Durch Ausschütteln mit Petroläther läßt sich dasselbe der wässerigen alkoholischen Lösung vollständig entziehen. Nach dem Abdampfen des Petroläthers und Destillation des Abdampfrückstandes erhält man das Phenylsenföl rein vom Siedepunkt 222° C.

Das frisch destillierte Produkt lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3056 *g* gaben 0·6960 *g* Kohlensäure und 0·1041 *g* Wasser.

II. 0·2418 *g* lieferten 22·2 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 748 *mm* Barometerstand.

III. Aus 0·1061 *g* Substanz wurden bei der Schwefelbestimmung nach Carius 0·1793 *g* Baryumsulfat erhalten.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C_7H_5NS
	I.	II.	III.	
C..........	62·11	—	—	62·22
H.........	3·78	—	—	3·70
N.........	—	10·60	—	10·37
S..........	—	—	23·20	23·70

Die vom ausgeschiedenen Schwefel und vom Phenylsenföl abfiltrierte Flüssigkeit gibt keine Diazoreaktion und man erhält aus derselben auf Zusatz von Kalilauge das Dianilidooiazthiol, welches nach zweimaligem Umkristallisieren rein ist und einen Schmelzpunkt von 190° C. zeigt, während Hector denselben mit 181° C. angibt.

Die Analyse stimmt auch mit der von Hector angegebenen Konstitution überein und ergab nachfolgende Resultate:

I. 0·1719 *g* Substanz lieferten 0·3958 *g* Kohlensäure und 0·0721 *g* Wasser.

II. 0·2593 *g* gaben 46·4 cm^3 Stickstoff bei 748 *mm* Barometerstand und 18° C.

III. 0·2089 *g* gaben bei der Schwefelbestimmung nach Liebig 0·1811 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4S$
	I.	II.	III.	
C..........	62·80	—	—	62·70
H.........	4·66	—	—	4·48
N.........	—	20·66	—	20·89
S..........	—	—	11·91	11·94

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode von Beckmann bestimmt.

Lösungsmittel Eisessig:

Substanz: 0·1127 *g*. Lösungsmittel: 20·758 *g*. Siedepunktserhöhung $\Delta t = 0·047°$ C.

Mol. Gew. gefunden	Berechnet
290	268

Digitized by Google

In Kürze zusammengefaßt ergeben sich aus vorliegender Arbeit folgende Resultate:

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die drei isomeren Tolylharnstoffe und auf *m*-Xylylharnstoff erhält man bei Gegenwart von viel Salzsäure deren entsprechende Carbonimide. Ohne Überschuß von Salzsäure werden diejenigen Harnstoffe von salpetriger Säure nitrosiert, deren Orthostellungen zur Imidgruppe nicht besetzt sind, wie *m*- und *p*-Tolylharnstoff. *o*-Tolylharnstoff und *m*-Xylylharnstoff werden unter diesen Verhältnissen nicht angegriffen oder sie geben Isocyanate.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Thiophenylharnstoff erhält man das von Hector beschriebene Dianilidooiazthiol, daneben aber auch Phenylsenföl. Aus dem Auftreten des letzteren ist zu schließen, daß auch der Thiophenylharnstoff ein den untersuchten Arylharnstoffen ähnliches Verhalten zeigt.

Digitized by Google

Zur Chemie des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria* L.)

(III. Mitteilung)

von

Dr. **Julius Zellner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1906.)

Äpfelsäure. Die Mutterlaugen des Ätherextraktes,[1] aus welchem die Fumarsäure auskristallisierte, enthalten eine sirupöse Säure, deren Ca-Salz hergestellt wurde. Dasselbe verhielt sich ganz wie äpfelsaures Calcium, doch lieferte die Analyse keine hinreichend übereinstimmenden Zahlen. Daher erscheint die Anwesenheit der Äpfelsäure fraglich, obwohl Boudier[2] ihr Vorhandensein behauptet, Kaiser[3] es als wahrscheinlich ansieht, beide freilich ohne analytische Versuchsresultate anzugeben.

Aus dem sauren Sirup, welcher nach Beseitigung der ätherlöslichen Körper zurückblieb, konnten, obwohl beträchtliche Mengen desselben zur Verfügung standen, keine näher charakterisierbaren Substanzen isoliert werden. Weder die Herstellung von Salzen (Pb, Ca, Ba Cu) noch die Esterifizierung führten zur Isolierung individualisierter Produkte. Stets wurden dunkle, amorphe Massen erhalten. Soweit ich aus einigen Parallelversuchen urteilen kann, liefert auch die Verarbeitung frischer Pilze keine günstigeren Resultate. Die Hauptmenge der durch basisches Bleiacetat fällbaren Körper ist überhaupt nicht saurer Natur, sondern stellt jene Substanz oder jenes

[1] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 271.

[2] Die Pilze, übersetzt von Th. Husemann, Berlin 1867, p. 68.

[3] Chem. Untersuchung des *Agaricus muscarius*, 1862, p. 29, 31.

Digitized by Google

Substanzengemisch dar, welches, von Boudier mit dem Namen Mycetid belegt, übrigens auf etwas andere Weise erhalten wurde. Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und nur durch einen sehr großen Überschuß an Alkohol fällbar und findet sich daher in dem mit 95prozentigem Alkohol aus den etwa 15% Feuchtigkeit enthaltenden Pilzen gewonnenen Extrakt ziemlich reichlich. Ich komme weiter unten auf diesen Körper zurück.

Gerbstoff scheint im Fliegenpilz nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein. Der frische Pilzsaft gibt mit Eisensalzen überhaupt keine Reaktion, was mit der Angabe von Neumann[1] übereinstimmt, ebensowenig auch die aus getrockneten Pilzen gewonnenen wässerigen oder alkoholischen Extrakte. Hingegen zeigt das aus der Bleifällung mittels H_2S gewonnene Produkt eine merkliche Dunkelfärbung mit Eisensalzen.

Farbstoff. Der gelbrote Farbstoff des Pilzes findet sich ebenfalls großenteils in der Bleifällung. Im Pilze kommt er in der Haut des Hutes und dem unmittelbar darunter liegenden Gewebe, teils im Zellsaft gelöst, teils zwischen den Hyphen vor, und zwar zusammen mit einer sehr klebrigen Substanz, dem von Boudier als Viscosin bezeichneten Schleim. Zur reichlicheren Gewinnung zieht man die roten Pilzhäute mit Alkohol aus, fällt mit basischem Bleiacetat, zerlegt die Fällung mit H_2S und konzentriert die Lösung durch Eindampfen unter Ausschluß der Luft. Der Farbstoff hat keine Indikatoreigenschaften, Salzsäure, Schwefelsäure, Laugen und Ammoniak ändern seine Nuance nicht. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die verdünnten Lösungen sind gelbrot, die konzentrierteren tiefrot mit schwach grüner Fluoreszenz. Die ersteren lassen die Lichtstrahlen von etwa 705 bis 595 Milliontel Millimeter Wellenlänge (rot bis grün), die letzteren fast nur rotes Licht durch. Neutrales und basisches Bleiacetat fällen großenteils, aber nicht vollständig, die Fällungen sind in heißem Wasser ziemlich löslich; Essigsäure löst sie leicht, neutrales Kupferacetat fällt unvoll-

---

[1] Über den Gerbstoff der Pilze. Dissert. der Univers. Erlangen, 1905, p. 27.

Digitized by Google

ständig (brauner Niederschlag), während KOH, $Ba(OH)_2$, $FeCl_3$, $AgNO_3$, Ba- und Mg-Acetat keine Fällung hervorbringen. Verdünntes Chlorwasser und verdünnte Chromsäurelösung oxydieren den Farbstoff langsam, SO_2 wirkt auch bei langer Dauer der Einwirkung nicht bleichend.

Durch basisches Bleiacetat nicht fällbare Körper.

Das Filtrat vom Bleiniederschlag[1] wird mit verdünnter Schwefelsäure vom Bleiüberschuß befreit. Sodann werden nach den Angaben Schmiedeberg's[2] die basischen Körper

Cholin und **Muscarin** durch Jodquecksilberjodkalium oder Jodwismutjodkaliumlösung gefällt. Hierauf wird die Lösung von Hg und J in der von Schmiedeberg angegebenen Weise befreit, eventuell die Fällung wiederholt und schließlich die von Hg und J befreite Lösung eingedampft. Es kristallisiert ein Gemisch von Kaliumsulfat und Mannit.

Mannit. Das abgesaugte Kristallgemisch wird mit mäßig verdünntem Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand durch zweimalige Kristallisation aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Das Vorhandensein des Mannits im Fliegenpilz ist bereits durch Müntz[3] festgestellt. Die Kristallform, die Löslichkeit, der Schmelzpunkt (160° C.) und die Analyse meines Produktes bestätigten diese Angabe.

0·1582 *g* Substanz gaben 0·2285 *g* CO_2 und 0·1100 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_6$
C	39·39	39·56
H	7·72	7·69

Übrigens läßt sich der Mannit, wie es von anderen Pilzen her bekannt ist, sehr einfach gewinnen, indem man das lufttrockene Produkt mit käuflichem Alkohol auskocht und die Lösung zur Kristallisation eindampft. Die Reinigung der Roh-

[1] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 270.

[2] Schmiedeberg und Hoppe, Das Muscarin, Leipzig 1869.

[3] Berl. Ber., *6*, 451.

Digitized by Google

ausscheidung geschieht wie oben. Die Ausbeute betrug bei meinem Material 6% auf lufttrockenen Pilz (mit 15% H_2O) berechnet. Der Mannit ist von allen Körpern, welche im alkoholischen Extrakt vorkommen, der am leichtesten isolierbare und einer von den am reichlichsten vorhandenen Körpern.

Mykose findet sich im getrockneten Pilz nicht vor. Da Bourquelot[1] ihr Vorhandensein im frischen Pilze angibt, habe ich im vergangenen Herbst dreimal frische, noch unentwickelte Fliegenpilze nach Bourquelot's Angabe unmittelbar nach dem Einsammeln in der gebräuchlichen Weise[2] auf Mykose verarbeitet. Zweimal erhielt ich gar keine Kristallisation, einmal eine so geringe Menge, daß ich nach der nötigen Reinigung eben nur den Schmelzpunkt und einige Löslichkeitsreaktionen anstellen konnte, obwohl jedesmal 2 *kg* Pilze in Arbeit genommen wurden. Der Gehalt an diesem Körper scheint also sehr schwankend zu sein, da Bourquelot angibt, 0·5% gefunden zu haben.

Glykose. Dieser Körper ist in nicht unbedeutender Menge im Fliegenpilz enthalten. Zu seiner Isolierung ist es am besten, nach der Fällung mit Bleiacetat und Entfernung des in Lösung gegangenen Bleies mit H_2S, die Flüssigkeit sogleich mit Na_2CO_3 zu neutralisieren, um eventuelle Hydrolyse der vorhandenen Polyosen zu vermeiden und einzudampfen. Die eingeengte und mäßig braun gefärbte Flüssigkeit wird mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat versetzt und einige Stunden am Wasserbad erwärmt. Der braune, kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so einen gelben, kristallisierten Körper, welcher in Wasser fast unlöslich, in absolutem Alkohol in der Wärme gut löslich ist und den Schmelzpunkt 205° zeigt.

0·216 *g* Substanz gaben 30 cm^3 N bei 16° C. und 731 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_4$
N	15·84	15·64

[1] Chem. Zentralblatt, 1890, II, 908.

[2] Beilstein, Handbuch, 3. Aufl., I. Bd., 1070.

Digitized by Google

Es liegt also in der Verbindung das Glykosazon vor. Da die Bildung der Glykose während des längeren Liegens der getrockneten Pilze durch Spaltung eines höher molekularen Kohlehydrates hätte vor sich gehen können, wurde zur Vorsicht auch frischer Pilzsaft in gleicher Weise wie oben behandelt. Der Saft ausgewachsener Pilze ergab ohne Schwierigkeit dasselbe Osazon vom Schmelzpunkt 205°, so daß das Vorhandensein des Traubenzuckers im lebenden Pilz sichergestellt erscheint.

Interessant sind die genetischen Beziehungen der drei zuletzt genannten Körper. Bourquelot[1] hat in seinen ausgedehnten Arbeiten über das Vorkommen von Mannit und Mykose in den Pilzen keine spezielleren Anschauungen darüber entwickelt; er faßt die Umwandlungen als Reifeerscheinungen auf, was sie ja auch zweifellos sind. Ich glaube jedoch auf Grund der Bourquelot'schen und meiner Erfahrungen am Fliegenpilz doch schon bestimmtere Vorstellungen — wenn auch mit allem Vorbehalt — entwickeln zu können. Zunächst ist festgestellt, daß der Gehalt an Trehalose im Fliegenpilz sehr gering ist und daß sich dieselbe nur aus ganz jungen Individuen isolieren läßt. Legen wir die Bourquelot'sche Zahl von 5‰, welche nach meinen oben erwähnten Erfahrungen als sehr hoch erscheint, der Betrachtung zu Grunde, so ergibt sich bei einem Wassergehalt des frischen Pilzes von etwa 85% ein Mykosegehalt von 3·3% auf Trockensubstanz gerechnet. Ferner habe ich durch mehrfache Versuche bestätigt, was Boudier und Bourquelot schon gefunden haben, daß im Safte des frischen Pilzes keine nachweisbaren Mengen von Mannit vorhanden sind. Im trockenen Pilze hingegen fand Müntz (l. c.) 10%, ich, wie oben anangegeben, zirka 7% (auf Trockensubstanz bezogen). Wenn man auch diesen an verschiedenem Material zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Zahlen keinen allzu hohen Wert für die vorliegende Betrachtung beimessen darf, so geht doch so viel daraus hervor, daß die Menge der Mykose im frischen Pilz weit geringer ist als die des Mannits im getrockneten, woraus zu schließen ist, daß der Mannit beim Trocknen nicht direkt aus präformierter Mykose

---

1 Chem. Zentralbl., 1889, I, 541; 1890, II, 883, 908; 1892, I, 189.


Digitized by Google

entstehen kann. Dies wäre nur dann möglich, wenn man die Mykose als intermediäres Abbauprodukt der amorphen Kohlehydrate (siehe unten) auffaßt, welche im Pilz vorhanden sind. Dies ist aber sehr wenig wahrscheinlich, da — wenigstens im Fliegenpilz — die Trehalose bereits zu einer Zeit nicht mehr nachweisbar ist, wo noch sehr wenig oder kein Mannit gebildet ist, nämlich in den vollkommen ausgewachsenen Pilzen. Man kann sich leicht überzeugen, daß aus dem Saft solcher Pilze nach den oben erwähnten Methoden weder Mykose noch Mannit isolierbar ist. Zieht man noch in Betracht, daß, wie mehrfach konstatiert wurde und wie ich bestätigt fand, die jungen Pilze fast keine, die ausgewachsenen reichlich Glykose enthalten, so ist die Annahme, daß die Mykose während der Lebenszeit des Pilzes zu Glykose abgebaut wird und mit dem sich bildenden Mannit in keiner unmittelbaren genetischen Beziehung steht, wohl die wahrscheinlichste. Eine einfache Hydrolyse unter dem Einfluß der im Pilze vorhandenen freien Säure ist dieser Abbau kaum, da Mykose nur schwer durch Säuren invertiert wird; plausibler ist eine fermentative Spaltung,[1] da Bourquelot gezeigt hat, daß die Anwesenheit von $CHCl_3$ die sonst im Pilze sehr rasch verlaufende Zersetzung der Mykose auffallend verlangsamt.

Woher stammt nun der Mannit des getrockneten Pilzes? Es wäre naheliegend, anzunehmen, daß derselbe durch einen Gärungsvorgang während des Trocknens der Pilze entsteht. Solche Mannit liefernde Gärungen sind mehrfach bekannt, wie z. B. die Milchsäuregärungen, die schleimige Gärung von Pflanzeninfusen durch Schimmelpilze[2] etc. Dieser Annahme steht folgendes entgegen: in zahlreichen anderen Pilzarten ist Mannit während ihres Lebens, bei einigen sogar schon im jugendlichen Zustand nachgewiesen worden.[3] Es ist nun wohl sicher, daß ein in den Pilzen so allgemein verbreiteter Körper wie der Mannit auch bei allen Spezies auf gleiche oder sehr

---

[1] Mykose wird durch ein in *Aspergillus niger* von Bourquelot entdecktes Ferment (Trehalose) invertiert; ebenso auch durch Malzdiastase nach E. Fischer (Berl. Ber. *28*, 1432).

[2] C. Flügge, Die Mikroorganismen, Leipzig 1896, I. T., p. 232 und 241.

[3] Bourquelot, Chem. Zentralbl., 1890, II, 908.

Digitized by Google

ähnliche Weise gebildet wird. Man müßte also annehmen, daß in den oben erwähnten Pilzarten bereits während des Lebensprozesses unter dem Einfluß von Mikroorganismen regelmäßig Gärungsprozesse ablaufen, eine Anschauung, welche wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat. Näher liegend scheint mir nach den Erfahrungen, welche ich bei der Fettspaltung im Fliegenpilz gemacht habe, die Ansicht, daß, so wie dort, auch hier wieder ein fermentativer Prozeß vorliegt, der im lebenden Pilz bereits beginnt (oder bisweilen teilweise abläuft) und sich während des Trocknens bis zu einem gewissen Grenzzustande fortsetzt.

In dem alkoholischen Extrakt sind nunmehr durch frühere und meine Untersuchungen folgende Körper gefunden worden:

1. Propionsäure,[1]	7. Mykose
2. Fumarsäure,[1]	8. Mannit,
3. Äpfelsäure,(?)	9. Muscarin,
4. Gerbsäure,(?)	10. Cholin,
5. Farbstoff,	11. Trimethylamin,[2]
6. Glykose,	12. Leucin.[3]

Die Anwesenheit der beiden letztgenannten Körper habe ich nicht kontrolliert. Über das sogenannte Mycetid werde ich weiter unten berichten.

In Wasser lösliche Körper.

Für diese Untersuchung wurde mit Petroläther in der Kälte entfettetes Pilzpulver benützt. Da bei der Extraktion mit gewöhnlichem 96prozentigen Alkohol erhebliche Mengen jener amorphen Körper in Lösung gehen, welche den Hauptbestandteil des wässerigen Extraktes bilden, so ist es besser, vorher nicht mit Alkohol auszuziehen. Leider hat dieser Teil der Untersuchung, welcher weitaus der mühevollste war, die wenigsten positiven Ergebnisse geliefert. Das Pilzpulver wurde mehrfach mit kaltem Wasser extrahiert. Die Menge der mit

---

1 Monatshefte für Chemie, 1905, p. 270.

2 Kußmaul und Bornträger, Neues Jahrbuch f. Pharmazie VIII, 222.

3 Archiv der Pharmazie, (2), CX, 193.

Digitized by Google

Wasser löslichen Körper beträgt etwa 54% der Trockensubstanz.

Eiweißkörper. Beim Aufkochen der kolierten Lösung scheiden sich bräunliche Häute aus, welche wahrscheinlich Albumin sind. Sie sind in verdünntem Alkali löslich, daraus durch verdünnte Säuren fällbar und geben die gewöhnlichen Eiweißreaktionen. Jedoch ist die Menge des in Wasser löslichen Eiweißes bei Verwendung getrockneten Materials sehr gering. Reichlicher erhält man dasselbe, wenn frischer Pilzsaft aufgekocht wird. Nebenbei sei bemerkt, daß man auch durch 10prozentige Kochsalzlösung Eiweißsubstanzen in Lösung bringen kann. Die so erhaltene Lösung ist aber weder durch Sättigen mit Kochsalz noch durch Verdünnen mit Wasser fällbar; erst beim Kochen scheidet sich das Eiweiß aus. Auch durch verdünntes Alkali lassen sich eiweißartige Körper extrahieren und aus der Lösung durch verdünnte Säure fällen. Unter allen Umständen erhält man aber nur sehr geringe Mengen von Eiweiß.

Amorphe Kohlehydrate. Außer den oben erwähnten kristallisierten Kohlehydraten finden sich im Fliegenpilz amorphe Substanzen der gleichen Gruppe in reichlicher Menge vor.

10 *g* Pilzpulver (von 10·11% Feuchtigkeitsgehalt) wurden mit heißem Wasser erschöpft und die Lösung auf 250 cm^3 gebracht. 25 cm^3 dieser Lösung wurden direkt mit Fehlingscher Lösung (50 cm^3) aufgekocht und reduzierten dabei 0·048 *g* Cu. Eine zweite Probe von 25 cm^3 wurde mit Salzsäure versetzt, 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, neutralisiert und mit 50 cm^3 Fehling'scher Lösung in der Kochhitze versetzt. Es wurden 0·4008 *g* Cu reduziert.

Aus diesen Zahlen ergibt sich für ein Kohlehydrat der Formel $C_6H_{10}O_5$ etwa ein Gehalt von 19% auf wasserfreie Substanz gerechnet, während ungefähr 2·7% direkt reduzierende Körper (hauptsächlich Traubenzucker) vorhanden sind.

Über diese Kohlehydrate hat Boudier vor langer Zeit berichtet.[1] Er benützte die fraktionierte Fällung mit Alkohol zur Abscheidung der Körper. Der wässerige Auszug des Fliegenpilzes wird mit dem gleichen oder doppelten

[1] Boudier, Die Pilze, 1867, p. 48ff.

Digitized by Google

Volumen Alkohol versetzt und liefert hiebei eine faserige, gallertige Fällung, welche durch Wiederauflösen in Wasser und neuerliches Fällen mit Alkohol gereinigt wird. Die Substanz trocknet zu gelblichen oder bräunlichen Schuppen ein. Ihre Lösung ist klebrig, gelatiniert mit Äther, reagiert neutral, ist nicht fällbar durch Bleizucker, Tannin und Eisenchlorid, fällbar durch Bleiessig. Sie ist besonders in der Oberhaut des Pilzes enthalten und wird am besten aus dieser dargestellt, da sie andernfalls Eiweiß und andere organische Körper enthält. Boudier nannte sie Viscosin. Aus dem Filtrat vom Viscosin kann nach Boudier ein zweites Kohlehydrat gefällt werden, indem man die Lösung zur Sirupdicke eindampft und in das sechs- bis achtfache Volumen Alkohol gießt. Es fällt in Form eines grauen oder bräunlichen Niederschlages oder bei größerer Konzentration in pechartigen Massen aus, die an den Wänden des Gefäßes kleben. Durch Auflösen in möglichst wenig Wasser, wobei mitgefällte Salze ungelöst bleiben und neuerliches Fällen mit Alkohol, Trocknen und Extraktion der getrockneten Masse mit Äther und Alkohol wird die Substanz reiner erhalten. Sie bleibt stets braun gefärbt. Ihre Lösung ist neutral, fast geschmacklos, fällbar durch Bleizucker, Bleiessig, Tannin; mit Äther geschüttelt, gelatiniert sie stark, mit J tritt keine Färbung ein. Die Substanz steht den Gummiarten nahe. Boudier nannte sie Mycetid.

Ich habe zunächst diese Angaben Boudier's kontrolliert und dabei folgendes gefunden: Aus den wässerigen Lösungen wird mit Alkohol ein Körper gefällt, welcher dem Viscosin Boudier's in vieler Hinsicht entspricht. Dieser Körper bedingt die sehr klebrige Beschaffenheit und äußerst schlechte Filtrierbarkeit sowohl des frischen Pilzsaftes wie der wässerigen Auszüge getrockneter Pilze. Aus der frisch bereiteten Lösung wird er in der von Boudier angegebenen Weise gefällt. Die faserigen Massen lösen sich in heißem Wasser zu einer trüben Flüssigkeit langsam auf. Neutralisiert man den wässerigen, kolierten Pilzauszug mit so viel Sodalösung, daß die Flüssigkeit noch schwach sauer reagiert und dampft ein, so scheidet sich der Körper in eigentümlichen, faserigen Häuten aus, welche nur zum kleinen Teil in Wasser löslich sind; auch in Laugen und Säuren lösen sie sich nicht vollständig. Entweder liegt also nur eine Pseudolösung vor oder der Körper existiert noch, wie es bei anderen Pflanzenschleimen bekannt ist, in einer zweiten, unlöslichen Modifikation. Dampft man den Pilzsaft ein, ohne die Hauptmenge der freien Säure zu neutralisieren, so findet die Bildung der genannten Ausscheidung nicht statt, auch verliert die Lösung ihre klebrige Beschaffenheit. Das Viscosin ist also leicht invertierbar. Dies zeigt sich auch darin, daß seine

Digitized by Google

Lösung das Fehling'sche Reagens so gut wie nicht reduziert, während ein kurzes Kochen mit verdünnter Salzsäure genügt, um eine starke Reduktionswirkung hervorzubringen. Auffallend ist mir nur, daß das von mir dargestellte Viscosin im Gegensatz zu Boudier's Angabe durch Bleizucker fällbar ist, die Fällung ist im Überschuß des Fällungsmittels unlöslich. Ferner wird der Körper auch durch Bleiessig und Kupferacetat gefällt, nicht durch Eisenchlorid. Sollte diese Differenz im Verhalten darin begründet sein, daß Boudier frische Pilze, ich aber getrocknete untersucht habe? Nach meinen bisherigen Erfahrungen ist dies nicht ausgeschlossen, da ja während des Trocknens verschiedene chemische Prozesse im Pilz ablaufen (diastatische oder invertierende Spaltung von Kohlehydraten?). Übrigens ist das sogenannte Viscosin durchaus kein chemisches Individuum, es enthält N-haltige Körper und reichliche Mengen anorganischer Substanzen.

Der zweite von Boudier als Mycetid bezeichnete Körper ist fast sicher ein Gemenge mindestens zweier Kohlehydrate, abgesehen von anderen Körpern, welche in demselben enthalten sind. Die Lösung des Mycetids wird durch Bleizucker gefällt, die Fällung ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich. Bleiessig fällt natürlich auch. Auch die übrigen Eigenschaften fand ich mit Boudier's Angaben übereinstimmend, nur war das von mir dargestellte Produkt durch Tannin nicht fällbar.

Da es mir nicht gelang, nach Boudier's Verfahren zu chemischen Individuen zu gelangen, versuchte ich eine systematische Fällung mit Bleiacetat. Die frisch bereitete Abkochung des Pilzes (in der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge Wasser) wurde nach dem Kolieren mit Bleizuckerlösung im Überschuß versetzt. Von der hiebei entstandenen Fällung (I) wurde filtriert und die Flüssigkeit mit Bleiessig (ein Gewichtsteil PbO auf zwei Gewichtsteile kristallisierten Bleizuckers) versetzt; der so erhaltene Niederschlag (II) wurde wieder filtriert und endlich eine dritte Fällung dadurch erzeugt, daß so lange basisches Bleiacetat und NH_3 zugesetzt wurde, als noch ein Niederschlag (III) entstand. Jede der drei Fällungen wurde mit kaltem (die letzte mit NH_3-haltigem) Wasser gewaschen, mit H_2S

Digitized by Google

zerlegt, die freie Säure mit Na_2CO_3 abgestumpft und die Lösung eingedampft. In allen drei Fällen wurden braune, amorphe, klebrige Massen erhalten, welche nach langem Stehen im Exsikkator glasartig erstarren.

Die Substanz aus der Fällung I lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser und Fällung mit Alkohol einen Körper, welcher in seinen Eigenschaften dem Viscosin entsprach. Die durch Fällung mit Alkohol erhaltene Substanz hat die unangenehme Eigenschaft, sich beim Trocknen schwarz zu färben, außerdem enthält sie noch andere organische sowie mineralische Körper. Trotz mehrfacher Versuche gelang es nicht, das Kohlehydrat in analysenreinem Zustande zu isolieren.

Das Produkt aus der Bleifällung II wird nur durch viel Alkohol in Flocken oder klebrigen Massen gefällt; es wird durch Jod nicht gefärbt, reduziert ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung beim Kochen. Bleizucker fällt in geringer Menge, der Niederschlag ist im Überschuß löslich, Tannin fällt nicht. Im ganzen ist das Verhalten dem des Boudier'schen Mycetids sehr ähnlich. In dieser Fraktion konnte Glykogen enthalten sein, welches von Errera in mehreren Pilzen gefunden worden ist. Ich konnte jedoch nach der Brücke-schen Methode den Körper nicht isolieren. Die Hauptmenge dieser Fällung scheint ein gummiartiger Körper zu sein. Doch gelang es mir nicht, nach den von Barfoed[1] angegebenen Methoden ein einheitliches Produkt zu erhalten. Die Körper dieser Gruppe finden sich auch reichlich im alkoholischen Extrakt (siehe oben). Die Substanz aus der Bleifällung III bildet einen blaßgelblichen Sirup, der glasartig eintrocknet; sie verhält sich ähnlich dem Dextrin, nur gibt sie mit Jod keine Farbenreaktion. Sie enthält nur wenig anorganische Bestandteile, dagegen N-haltige organische Substanzen.

Der Grund, warum es mir trotz vielfacher Versuche nicht gelang, zu einem halbwegs reinen Kohlehydrat zu kommen, ist der, daß sämtliche Produkte N-haltig sind und daß es durch die gebräuchlichen Mittel (Jodquecksilberjodkalium, Phosphor-

[1] Barfoed C., Lehrbuch der organ. qualitat. Analyse. 1881.

Digitized by Google

molybdän- und Phosphorwolframsäure, Blutlaugensalz etc.) nicht gelingt, diese Körper zu beseitigen. Es entstehen wohl durch diese Reagenzien Fällungen, aber dieselben sind sehr gering und die Sirupe bleiben nach Beseitigung der Niederschläge N-haltig. In diesen letzteren mögen peptonartige Körper enthalten sein, die Hauptmenge der N-haltigen Substanzen ist in ihrem Verhalten von den Eiweißkörpern und ihren näheren Abkömmlingen wesentlich verschieden.

Gleiche oder ähnliche Gemische von Kohlehydraten und chemisch vorläufig nicht näher bestimmbaren stickstoffhaltigen Körpern, wie sie die Hauptmenge der wasserlöslichen Substanzen des Fliegenpilzes ausmachen, finden sich auch reichlich in den anderen höheren Pilzen. Dies geht sowohl aus den Arbeiten Boudier's hervor, welcher sie in *Amanita bulbosa, Psalliota campestris*, *Boletus edulis* und anderen *Boletus*-Arten fand, als auch aus eigenen Versuchen, denen zufolge sie in *Lepiota procera*, *Boletus elegans*, *Polyporus confluens* und *Clavaria flava* vorkommen.

Xanthin. Ein Teil der aus dem Niederschlag II gewonnenen Substanz wurde mit ammoniakalischem Silbernitrat gefällt. Dabei findet teilweise Reduktion des Silbersalzes statt. Der graue Niederschlag wird mit NH_3-haltigem Wasser gewaschen und in wenig heißer Salpetersäure (vom spezifischen Gewichte 1·1) gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich ein Niederschlag aus, der mit ammoniakalischem Silbernitrat gewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Beim Eindampfen des Filtrats scheidet sich ein schwer in Wasser löslicher Körper in weißen Häuten aus. Derselbe enthält Stickstoff, löst sich in Laugen und Ammoniak, zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, hinterläßt beim Eindampfen mit Salpetersäure einen gelben Rückstand, der, mit Ammoniak befeuchtet, unverändert bleibt, mit Kalilauge eine gelbrote Färbung gibt. Die wässerige Lösung gibt mit ammoniakalischem Silbernitrat und Sublimatlösung weiße Fällungen. Das ganze Verhalten des Körpers macht es fast sicher, daß hier Xanthin vorliegt. Die Menge des Körpers ist aber sehr gering, so daß keine für die Analyse ausreichende Menge erhalten wurde.

Digitized by Google

Im wässerigen Extrakt des Fliegenpilzes dürften also folgende Körper enthalten sein:

1. Eiweißkörper (Albumine?),
2. amorphe Kohlehydrate:
   α) ein schleimartiges (Viscosin),
   β) ein gummiartiges (Mycetid),
   γ) ein dextrinartiges,
3. amorphe N-haltige Körper unbekannter Natur,
4. peptonartige Substanzen,
5. Xanthin.

Außerdem enthält der Fliegenpilz noch:

1. in zehnprozentiger Kochsalzlösung lösliche Eiweißkörper,
2. in Alkali lösliche Eiweißkörper,
3. fettspaltendes Ferment,
4. invertierendes Ferment,
5. mannitbildendes Ferment (?),
6. Pilzzellulose (Fungin).

Dank einer Reihe von Arbeiten, welche sich fast über den Zeitraum eines Jahrhunderts [1] erstrecken, ist nunmehr der Fliegenpilz der in chemischer Beziehung am genauesten erforschte von den höheren Pilzen, wenn auch die Untersuchungsergebnisse noch unvollständig und in mancher Beziehung unsicher sind. Von systematisch tiefer stehenden Pilzen ist das Mutterkorn von Dragendorff und zahlreichen anderen Forschern,[2] das *Aethalium septicum* von Reinke [3] gründlich studiert worden. Die Nebeneinanderstellung der drei Reihen bisher gefundener Körper bietet bereits in mehrfacher Beziehung interessante Vergleichungspunkte. Doch scheint mir das Tatsachenmaterial noch nicht ausreichend zu sein, um weitergehende Schlüsse sicher darauf gründen zu können.

[1] Vauquelin, Annales de chimie, LXXXV, 5 (1812).

[2] Husemann-Hilger, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1882, 1. Band, p. 295 ff.

[3] Reinke und Rodewald, Untersuchungen aus dem botanischen Laboratorium der Universität Göttingen, II. Heft (1881).

Digitized by Google

Digitized by Google

Über das fettspaltende Ferment der höheren Pilze

von

Dr. Julius Zellner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1906.)

Gelegentlich meiner Untersuchung des Fliegenpilzes[1] hatte ich gefunden, daß in dem Rohfett (Petrolätherextrakt) desselben die Fettsäuren großenteils in freiem Zustande vorliegen, das Fett also in weitgehendem Grade gespalten ist. Ferner wurde gezeigt, daß diese Spaltung des Fettes im lebenden Pilze beginnt, sich während des Trocknens und längeren Liegens fortsetzt, ohne jedoch vollständig zu werden, und daß auch andere Fette durch Berührung mit dem Pilzpulver langsam, aber in ziemlich erheblichem Grade verseift werden, ein Vorgang, welcher fermentativer Natur zu sein scheint.

In der vorliegenden Mitteilung möchte ich über Versuche berichten, welche ich an anderen Pilzen in gleicher Richtung angestellt habe. Zu diesem Zwecke wurden natürlich nach Tunlichkeit Arten aus verschiedenen Gruppen der höheren Pilze ausgewählt; es waren dies folgende Spezies:

1. Parasolpilz *(Lepiota procera)*, Familie Leucosporeen;
2. Wollschwamm *(Galorrheus vellereus)*, Familie Leucosporeen;
3. Samtfuß *(Rhymovis atrotomentosa)*, Familie *Dermii*;
4. Eierschwamm *(Cantharellus cibarius)*, Familie *Cantharelli*;
5. Schöner Löcherpilz *(Boletus elegans)*, Familie Polyporeen;

[1] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 253.

Digitized by Google

6. Semmelschwamm *(Polyporus confluens)*, Familie Polyporeen;

7. Ausgeschweifter Stachelpilz *(Hydnum repandum)*, Familie Hydneen;

8. Gelbe Bärentatze *(Clavaria flava)*, Familie Clavariaceen;

9. Warziger Staubpilz *(Lycoperdon gemmatum)*, Familie Gasteromyceten.

Sämtliche Pilze wurden erst an der Luft, schließlich bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, in einer Fleischhackmaschine zerkleinert und endlich durch ein Sieb von etwa 1 *mm* Maschenweite abgesiebt. In den so erhaltenen neun Pilzproben wurde nach achtwöchentlichem Liegen die Feuchtigkeit und die Menge des Rohfettes (Petrolätherextraktes) und in letzterem die Säure- und Verseifungszahl bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

1. *Lepiota.* 1·152 *g* Pilzpulver verloren beim Trocknen bei 110° 0·128 *g* H_2O. 14·182 *g* Pilzpulver, mit Petroläther erschöpft, lieferten 0·456 *g* Fett, welches 2·5 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation und weiter 0·8 cm^3 halbnormaler Lauge zur vollständigen Verseifung brauchte.
2. *Galorrheus.* 1·388 *g* verloren beim Trocknen 0·132 *g* Feuchtigkeit. 17·085 *g* lieferten 1·4465 *g* Fett, welches 6·8 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation und weitere 2·2 cm^3 halbnormaler Lauge zur Verseifung benötigte.
3. *Rhymovis.* 1·585 *g* verloren beim Trocknen 0·165 *g* H_2O. 14·860 *g* Pilzpulver ergaben 0·447 *g* Fett und dieses bedurfte 1·2 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation und weiters noch 1·2 cm^3 zur Verseifung.
4. *Cantharellus.* 2·573 *g* Pilzpulver zeigten einen Trockenverlust von 0·246 *g*. 16·565 *g* ergaben 0·653 *g* Fett, welches mit 2·4 cm^3 halbnormaler Lauge neutralisiert und mit weiteren 2·6 cm^3 verseift wurde.
5. *Boletus.* 1·393 *g* verloren beim Trocknen 0·161 *g* H_2O. 15·149 *g* lieferten 0·383 *g* Fett. 0·507 *g* des Pilzfettes benötigten 2·4 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation und fernerhin 0·8 cm^3 zur Verseifung.
6. *Polyporus.* 2·620 *g* Pilzpulver zeigten einen Trockenverlust von 0·207 *g*. 14·155 *g* Pilzpulver lieferten 3·231 *g*

Digitized by Google

Fett, welches mit 5·2 *cm*³ halbnormaler Lauge neutralisiert und durch weitere 3·6 *cm*³ verseift wurde. Bei einem zweiten Versuch verbrauchten 2·590 *g* Rohfett 7 *cm*³ halbnormale Lauge zur Verseifung.

7. *Hydnum.* 1·841 *g* verloren beim Trocknen 0·172 *g* H_2O. 15·915 *g* Pilzpulver ergaben 0·740 *g* Rohfett; dieses benötigte 3·35 *cm*³ halbnormaler Lauge zur Neutralisation und weitere 1·7 *cm*³ zur Verseifung.
8. *Clavaria.* 1·603 *g* verloren beim Trocknen 0·149 *g* H_2O. 16·401 *g* lieferten 0·503 *g* Fett, das mit 2·2 *cm*³ halbnormaler Lauge neutralisiert und ferner durch 1·9 *cm*³ verseift wurde.
9. *Lycoperdon.* 1·139 *g* zeigten einen Trockenverlust von 0·116 *g*. Aus 13·703 *g* Pilzpulver wurden 0·163 *g* Fett erhalten, welches 0·7 *cm*³ halbnormaler Lauge zur Neutralisation und noch 0·6 *cm*³ zur Verseifung erforderte.

Die Versuchsresultate sind nebst Bemerkungen über sonstige Eigenschaften der Pilzfette in der Tabelle I zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß sämtliche untersuchten Pilzfette in beträchtlichem Grade (zur Hälfte bis zu zwei Dritteln) gespalten sind. Nimmt man hinzu, daß der Fliegenpilz[1] nach achtwöchentlichem Liegen ein Rohfett liefert, welches die Säurezahl 125·2 bei einer Verseifungszahl von 227 zeigt, also 55% freie Säure enthält, daß ferner freie Fettsäuren, wenn auch meist nicht quantitativ bestimmt, in den Fetten von *Galorrheus piperatus*,[2] von *Boletus edulis*,[3] *Tuber cibarium*[4] und *Aethalium septicum*[5] gefunden worden sind, so läßt sich allgemein sagen, daß die Fette der höheren Pilze reichliche Mengen freier Fettsäuren enthalten, ja nach längerem Liegen zum größten Teile aus solchen bestehen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1905, p. 254.

[2] Gérard, Chem. Zentralblatt, 1891, I, 363.

[3] König, Nahrungs- und Genußmittel, 3. Aufl., II. Bd., p. 761.

[4] Riegel, Jahrbuch der Pharmazie, 7, 225.

[5] Reinke und Rodewald, Unters. aus dem botan. Laboratorium Göttingen, 1881.


Digitized by Google

Tabelle I.

	Feuchtigkeit	Fettgehalt	Säurezahl des Fettes	Verseifungszahl des Fettes	Prozente Fett gespalten	
1. *Lepiota*	11·11	3·21	153·5	202·6	75·7	Petrolätherlösung (10 *g* Pilzpulver auf 100 *g* Lösungsmittel) fast farblos. Fett ganz blaßgelb, größtenteils fest, Fettsäuren halbfest, weiß. Ergosterinartiger Körper vorhanden.
2. *Galorrheus*	9·51	8·46	131·6	174·2	75·5	Petrolätherlösung (wie oben) hellgelb. Fett gelb, größtenteils fest, Fettsäuren ziemlich fest, gelblich. Ergosterinartiger Körper ziemlich reichlich vorhanden.
3. *Rhymovis*	10·40	3·00	75·1	150·2	50·0	Petrolätherlösung sehr blaßgelb. Fett gelblich, halbfest, reich an unverseifbaren Körpern, darunter reichlich eine ergosterinartige Substanz. Fettsäuren gelblich, halbfest.
4. *Canthareltus*	9·56	3·94	102·9	214·4	48·0	Petrolätherlösung hellgelb. Fett ein tiefgelbes dickes Öl von charakteristischem Geruch. Fettsäuren gelb, ölig. Menge der unverseifbaren Körper gering. Ergosterinartiger Körper vorhanden.

Digitized by Google

5. *Boletus*	11·55	2·52	132·5	176·6	75·0	Petrolätherlösung braungelb. Fett dunkel, großenteils fest, kristallinisch. Enthält einen ergosterinartigen Körper.
6. *Polyporus*	7·90	22·82	45·06	76·17	59·1	Petrolätherlösung rotbraun. Rohfett tief rotbraun, sehr dickflüssig; die Hauptmenge ist unverseifbar und stellt einen harzigen, in Alkohol leicht löslichen Körper dar. Fettsäuren des verseifbaren Anteils blaßgelb. Ergosterinartige Substanz vorhanden.
7. *Hydnum*	9·34	4·65	126·7	191·0	66·3	Petrolätherlösung blaßgelb. Fett ein gelbes Öl mit fester Ausscheidung (ergosterinartiger Körper). Fettsäuren gelb, halbfest.
8. *Clavaria*	9·29	3·06	122·4	228·2	53·6	Petrolätherlösung fast farblos. Fett ein blaßgelbes Öl mit fester Ausscheidung. Ergosterinartiger Körper vorhanden. Fettsäuren gelblich, der Hauptmenge nach flüssig.
9. *Lycoperdon*	10·18	1·18	120·2	223·2	53·8	Petrolätherlösung fast farblos. Fett halbfest, blaßgelb. Fettsäuren halbfest, blaßgelb. Ergosterinartige Substanz vorhanden.

Digitized by Google

Demgegenüber fiel mir die Angabe von Mjoën[1] auf, daß die Säurezahl des Mutterkornfettes bloß 4·95 betrage. Zur Kontrolle dieser Zahl extrahierte ich eine Portion Mutterkorn, welche 18 Monate gelegen hatte, mit Petroläther und bestimmte die Säurezahl des erhaltenen Rohfettes.

2·748 *g* Fett verbrauchten 0·5 cm^3 halbnormaler Lauge. Säurezahl: 5·1.

Das Fett ist also auch nach sehr langem Liegen nicht verseift. Da fast sämtliche oben angeführten Pilzspezies erdbewohnende Saprophyten von kurzer Lebensdauer sind, das Mutterkorn jedoch eine parasitische Dauerform darstellt, erwartete ich, daß der Unterschied in dem Gehalt an freien Fettsäuren mit den verschiedenen Lebensbedingungen zusammenhängt. Ich untersuchte daher noch das Fett zweier auf Bäumen schmarotzender, dauerhafter Pilze, nämlich von *Trametes suaveolens* (I) und *Polyporus fomentarius* (II).

I. 0·405 *g* Fett verbrauchten 0·7 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation. Säurezahl: 48·4.

II. 0·365 *g* Fett verbrauchten 0·7 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation. Säurezahl: 53·7.

Da auch diese Fette reich an freien Säuren sind, so erweist sich die obige Vermutung als unrichtig.

Aus der Tabelle ergibt sich ferner das Resultat, daß sämtliche untersuchten Pilzfette Körper aus der Gruppe des Ergosterins enthalten (charakterisiert durch nadelförmige Kristallisationen, Unverseifbarkeit, Löslichkeit in Äther, Petroläther und Alkohol sowie durch die Liebermann-Burchard-sche Reaktion).

Für die Versuche, die fettspaltende Wirkung der Pilzpulver auf andere Fette zu untersuchen, wurden die Pilzproben kalt entfettet. Nach der Extraktion wurden die Pilzpulver auf Filtrierpapier ausgebreitet, um das Abdunsten des Petroläthers zu befördern. Als Probefett wurde Rüböl verwendet, weil dieses sonst schwer verseifbare Fett bei früheren Versuchen sich als gut spaltbar erwiesen hatte.

[1] Mjoën, Archiv der Pharmazie, *234*, 278.

Digitized by Google

Je 30 *g* Rüböl wurden mit je 15 *g* obiger Pilzpulver innig verrieben und sodann 2 *g* Wasser der Mischung einverleibt. Dieselbe wurde dann in einem mit Wattepfropfen verschlossenen Gefäß längere Zeit sich selbst überlassen; alle 6 Wochen wurde eine Probe genommen und in dieser die Säurezahl bestimmt.

1. *Lepiota.* Nach 6 Wochen verbrauchten 6·650 *g* Öl 13·6 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation, nach 12 Wochen 5·065 *g* Öl 13·1 cm^3 halbnormaler Lauge.
2. *Galorrheus.* Nach 6 Wochen: 8·087 *g* Öl benötigten 19·5 cm^3 halbnormaler Lauge zur Neutralisation; nach 12 Wochen: 7·403 *g* Öl verbrauchten 21 cm^3 halbnormaler Lauge.
3. *Rhymovis.* Nach 6 Wochen: 8·081 *g* Öl verbrauchten 4·4 cm^3 halbnormaler Lauge; nach 12 Wochen: 5·576 *g* Öl benötigten 4·6 cm^3 halbnormaler Lauge.
4. *Cantharellus.* Nach 6 Wochen: 2·728 *g* Öl wurden durch 0·7 cm^3 halbnormaler Lauge neutralisiert; nach 12 Wochen: 6·490 *g* Öl durch 2 cm^3 halbnormaler Lauge.
5. *Boletus.* Nach 6 Wochen: 3·482 *g* Öl beanspruchten 8·3 cm^3 halbnormaler Lauge; nach 12 Wochen: 2·483 *g* verbrauchten 8·3 cm^3 halbnormaler Lauge.
6. *Polyporus.* Nach 6 Wochen: 8·534 *g* Fett benötigten 2·3 cm^3 halbnormaler Lauge; nach 12 Wochen benötigten 4·495 *g* Öl 1·8 cm^3 halbnormaler Lauge.
7. *Hydnum.* Nach 6 Wochen: 5·196 *g* Öl beanspruchten 1·5 cm^3 halbnormaler Lauge; nach 12 Wochen: 4·586 *g* 1·8 cm^3 halbnormaler Lauge.
8. *Clavaria.* Nach 6 Wochen: 4·434 *g* Öl wurden durch 4 cm^3 halbnormaler Lauge neutralisiert; nach 12 Wochen: 5·491 *g* Öl durch 9 cm^3 halbnormaler Lauge.
9. *Lycoperdon.* 4·438 *g* Öl verbrauchten nach 6 Wochen 18·65 cm^3 halbnormaler Lauge, nach 12 Wochen benötigten 5·987 *g* Öl 28 cm^3 halbnormaler Lauge.
10. Rüböl ohne Pilzzusatz: Vor Beginn der Versuchsreihe verbrauchten 1·684 *g* 0·2 cm^3 halbnormaler Lauge, nach 6 Wochen 2·852 *g* 0·35 cm^3 und nach 12 Wochen 3·033 *g* 0·4 cm^3 halbnormaler Lauge.

Digitized by Google

Das Fett wurde bei der Probenahme diesmal nicht mit Petroläther extrahiert, sondern aus der Mischung durch Abpressen und Filtrieren gewonnen.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

	Nach 6 Wochen		Nach 12 Wochen	
	Säurezahl	Prozente Fett gespalten	Säurezahl	Prozente Fett gespalten
Rüböl ohne Pilzzusatz, Säurezahl zu Beginn 3·3, Verseifungszahl 176·5	3·4	1·9	3·7	2·1
1. *Lepiota*	57·2	32·4	72·4	41·0
2. *Galorrheus*	67·5	38·2	79·4	45·0
3. *Rhymovis*	15·2	8·6	23·0	13·0
4. *Cantharellus*	7·2	4·1	8·6	4·8
5. *Boletus*	66·7	37·7	93·6	53·0
6. *Polyporus*	7·5	4·2	11·2	6·3
7. *Hydnum*	8·1	4·5	10·9	6·1
8. *Clavaria*	25·2	14·2	45·9	26·0
9. *Lycoperdon*	117·7	66·6	130·9	74·1

Es zeigt sich, daß von den neun Pilzproben vier eine kräftige, zwei eine schwache, drei eine kaum merkliche Spaltung des Rüböls veranlaßten. Vergleicht man in den beiden Tabellen die beiden äußersten rechten Kolonnen, so findet man, daß der zu erwartende Parallelismus in den Zahlen nur bei den Proben 1 bis 5 kenntlich ist, während bei den übrigen Proben auffallende Abweichungen davon stattfinden. Insbesondere ist die fast gänzliche Wirkungslosigkeit der Pulver von *Polyporus* und *Hydnum* schwer begreiflich. Hingegen läßt sich die bemerkenswert kräftige Wirkung des Pulvers von *Lycoperdon* dadurch erklären, daß dieses Pulver infolge seines reichlichen Sporengehaltes sich großenteils in einem Zustande höchst feiner Verteilung befindet, wie sie durch mechanische Zerkleinerung bei

Digitized by Google

allen übrigen Pilzen auch nicht annähernd erreicht werden konnte und weil vielleicht die Sporen selbst reicher an der fettspaltenden Substanz sind als das übrige Gewebe des Pilzkörpers. Die Werte der Säurezahlen sind niedriger wie bei den früheren Versuchen beim Fliegenpilz, weil dort bei höherer Temperatur gearbeitet worden war (45° C.), während die vorliegende Versuchsreihe bei gewöhnlicher Temperatur (etwa 20° C.) durchgeführt wurde.

Durch Erhitzen oder Zusatz von Sublimat wird die fettspaltende Wirkung des Pilzpulvers aufgehoben.

I. Eine Probe vom Pulver der *Clavaria flava* wurde 12 Stunden bei 110° gehalten, dann mit der den oben angegebenen Verhältnissen entsprechenden Menge Wasser und Rüböl versetzt; gleichzeitig mit Probe 8 der Tabelle II wurden die Proben entnommen.

2·623 *g* Fett verbrauchten (nach 6 Wochen) 0·35 cm^3 halbnormaler Lauge.

3·290 *g* Öl benötigten (nach 12 Wochen) 0·5 cm^3 halbnormaler Lauge.

	Säurezahl (Pilzpulver nicht erhitzt)	Säurezahl (Pilzpulver auf 110° erhitzt)
Nach 6 Wochen	25·2	3·7
Nach 12 Wochen	45·9	4·2

Die ursprüngliche Säurezahl war 3·3.

II. Eine Probe von *Lepiota* wurde, wie oben angegeben, mit Rüböl, jedoch statt mit Wasser mit 2 cm^3 einer zweiprozentigen Sublimatlösung versetzt. Die Analysen wurden parallel mit den in Tabelle II bei *Lepiota* angegebenen ausgeführt.

Nach 6 Wochen verbrauchten 4·238 *g* Fett 0·6 cm^3 halbnormaler Lauge.

Nach 12 Wochen benötigten 3·784 *g* 0·6 cm^3 halbnormaler Lauge.

Digitized by Google

	Säurezahl (ohne Sublimat)	Säurezahl (mit Sublimat)
Nach 6 Wochen	57·2	3·9
Nach 12 Wochen	72·4	4·4

Diese Versuchsergebnisse sprechen wohl deutlich dafür, daß der Prozeß der Fettspaltung fermentativer Natur ist. Leider sind die bisherigen Bemühungen, das Ferment durch Lösungsmittel aus den Pilzen zu gewinnen, erfolglos geblieben. Wässerige Lösungen lassen sich im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrocknen, ohne vorher zu gären; man muß bei der Konzentration Wärme oder geringe Zusätze antiseptischer Mittel (Thymol) anwenden, was natürlich beides bedenklich ist. Die auf solche Weise erhaltenen Abdampfrückstände wirkten, mit Fett verrieben, nicht verseifend auf dasselbe ein. Ebensowenig gelang es mir, mit Hilfe des Glyzerinextraktes oder des aus demselben mit Alkohol gefällten Niederschlages eine deutliche Fettspaltung zu erzielen.

Die Resultate meiner bisherigen Untersuchungen sind also kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Fette der höheren Pilze sind reich an freien Fettsäuren.

2. Dieser Säuregehalt ist schon im Fette der frischen Pilze nachweisbar, er nimmt beim Trocknen und längeren Liegen zu; der Verseifungsprozeß kann bis zu 80% des Fettes spalten, doch ist eine vollständige Zerlegung eines Pilzfettes bisher nicht beobachtet worden.

3. In vielen Fällen läßt sich mit Hilfe des Pilzpulvers eine langsame Spaltung auch anderer Fette bewirken; von zehn Pilzspezies zeigten fünf eine kräftige, zwei eine schwache, drei eine kaum merkbare Einwirkung auf Rüböl.

4. Die Spaltung der Fette wird durch gelindes Erwärmen (40 bis 45° C.) befördert; Erhitzen das Pilzpulvers auf 110° oder Zusatz von Sublimat verhindern die Einwirkung. Der Prozeß ist also fermentativer Natur. Die Isolierung des Fermentes war bisher nicht möglich.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse **erscheinen** vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen **werden** können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. III. UND IV. HEFT.

JAHRGANG 1906. — MÄRZ UND APRIL.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 1 TEXTFIGUR.)



WIEN, 1906.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 3. und 4. Heftes, März und April 1906, des CXV. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Seite

Preis des ganzen Heftes: 2 K 40 h — 2 M 40 pf.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. III. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.

I.

Über Anlagerung von Chlorwasserstoff

von

J. Mauthner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. März 1906.)

Seit langer Zeit ist es bekannt, daß Cholesterin und seine Ester Halogen addieren, derart, daß eine Doppelbindung im Molekül angenommen werden muß, dagegen sind Produkte der Anlagerung von Halogenwasserstoff bisher nicht beschrieben worden.

Im Jahre 1894 haben W. Suida und ich[1] berichtet, daß Cholesterin und Cholesten, mit alkoholischer Salzsäure behandelt, chlorhaltige, kristallinische Körper liefern. Über das damals aus dem Cholesterin erhaltene Produkt konnte nicht gleich Klarheit gewonnen werden, da es keine konstante Zusammensetzung zeigte und sich als leicht zersetzlich erwies. Später hielten wir es für nicht unmöglich, daß hier eine salzartige Verbindung vorliege, so wie dies bei dem essigsauren Cholesterin (Hoppe-Seyler) und dem von uns beschriebenen oxalsauren Cholesterin[2] der Fall ist.

Das vor einiger Zeit wieder aufgenommene Studium der Reaktion führte nun zu dem Ergebnis, daß sich Chlorwasserstoff

---

[1] Mauthner und Suida, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, II. Abhandlung. Monatshefte für Chemie, XV (1894), p. 374.

[2] Mauthner und Suida, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, VI. Abhandlung. Monatshefte für Chemie, XXIV (1903), p. 664.

Digitized by Google

an die doppelte Bindung anlagert; ebensowohl beim Cholesterin selbst wie beim Cholesterylchlorid und dem Cholesten findet eine Addition unter Bildung der entsprechenden Cholestankörper: Chlorcholestanol, Dichlorcholestan und Chlorcholestan statt. Mit diesen Körpern beschäftigt sich die folgende Mitteilung.

1. Chlorcholestanol (Cholesterinchlorhydrat).

Die Darstellung dieser Verbindung geschah in folgender Weise: Je 20 *g* entwässertes Cholesterin wurden in 300 cm^3 Äther gelöst und diese Lösung mit 300 cm^3 absoluten Alkohols versetzt; hierauf wurde unter Wasserkühlung (im Sommer unter Eiskühlung) ein rascher Strom von trockenem Chlorwasserstoff eingeleitet. Da schon während des Einleitens eine reichliche Ausscheidung von kristallinischen Massen eintritt, muß dafür gesorgt werden, daß eine Verstopfung des Zuleitungsrohres behoben werden kann. Das Einleiten des Gases wurde so lange fortgesetzt, bis die Gewichtszunahme zirka 200 *g* betrug, was gewöhnlich einen Tag in Anspruch nahm. Nach einigen Stunden erstarrt die Masse zu einem Filz feiner, farbloser Nadeln, die eingeschlossene Flüssigkeit nimmt eine rötliche, später braunrote Farbe an. Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurden die Kristalle durch Absaugen von der Lösung getrennt und unter einer Glocke über konzentrierter Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Je 20 *g* Cholesterin lieferten so 10 bis 12 *g* des rohen Additionsproduktes, das jedoch noch weiterer Reinigung bedarf; bei zahlreichen Darstellungen ergab sich ein Chlorgehalt von 9 bis 9·5%, was darauf hinweist, daß neben dem einfachen Anlagerungsprodukt, das nach der Rechnung 8·42% Chlor enthält, noch eine chlorreichere Verbindung gebildet worden sein muß. Eine solche wurde später auch in der Tat nachgewiesen. Läßt man den Kristallbrei längere Zeit in der Flüssigkeit stehen, so geht er allmählich ganz in Lösung und es scheiden sich — gerade so wie beim längeren Stehen der abgesaugten Mutterlauge — Kristalle von β-Dichlorcholestan aus.

Digitized by Google

In rein ätherischer Lösung läßt sich die Anlagerung nicht erzielen; schon nach den ersten Blasen von Chlorwasserstoff scheiden sich so reichliche Mengen von Kristallnadeln aus, daß der Gasstrom unterbrochen werden muß; das Ausgeschiedene ist nichts anderes als wasserfreies Cholesterin.

In Chloroform geht die Reaktion vor sich, doch scheint es, daß dem Produkt größere Mengen des β-Dichlorcholestans beigemengt sind.

Die Reinigung des Chlorcholestanols geschah entweder durch Lösen in trockenem Äther und Fällen mit Alkohol oder durch Versetzen einer gesättigten Lösung in Chloroform mit dem drei- bis vierfachen Volumen Petroleumäther. In beiden Fällen scheiden sich äußerst feine, seidenglänzende, biegsame Nadeln aus, die beim Absaugen auf ein kleines Volumen zusammenschrumpfen. Bei der Anwendung heißer Lösungsmittel tritt leicht Zersetzung ein; wasserhaltiger Alkohol liefert dabei nach dem Erkalten eine durchscheinende, gelatinöse Masse.

Das Chlorcholestanol löst sich in Chloroform, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht, schwerer in Alkohol. Im Kapillarröhrchen erhitzt, beginnt es gegen 150° stark zu schwinden, bei 154 bis 155° schmilzt es unter Gasentwicklung. Erhitzt man eine Probe in der Eprouvette, so destilliert unter Entweichen von Salzsäure ein Öl, das allmählich kristallinisch erstarrt, möglicherweise ein Cholesterilen.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·2562 *g*, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2533 *g* Wasser und 0·7292 *g* Kohlensäure.

II. 0·4175 *g*, mit Natriummethylat durch zwei Stunden gekocht, verbrauchten 9·7 cm^3 $n/_{10}$ Silberlösung.

III. 0·4819 *g* verbrauchten 11·9 $n/_{10}$ Silberlösung.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{45}ClO$	Gefunden I	II	III
C	76·98	77·62	—	—
H	10·80	11·08	—	—
Cl	8·42	—	8·24	8·75

Digitized by Google

Daß es sich in der vorliegenden Verbindung tatsächlich um ein Produkt der Anlagerung von Chlorwasserstoff an die doppelte Bindung handelt, ergibt sich daraus, daß sie nicht mehr Brom zu addieren vermag.

0·1 *g* in 5 cm^3 Chloroform gelöst, wurden mit einer Lösung von Brom in Chloroform 1 : 10 versetzt; schon nach dem Zusatz von 0·05 cm^3 blieb die Farbe des Broms bestehen. In unserer ersten Abhandlung über Cholesterin haben Suida und ich über Unterschiede berichtet, die bei den Cholesten- und den Cholestankörpern in ihrem Verhalten gegen einige Reagenzien bestehen.[1] Die Cholestankörper sind viel weniger reaktionsfähig gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, zeigen bei der Probe mit Chloroform und Schwefelsäure keine oder nur ganz schwache Reaktion und werden durch rauchende Salpetersäure nicht angegriffen. Das Chlorcholestanol zeigt diese Widerstandsfähigkeit gegenüber konzentrierter Schwefelsäure nicht; es wird Salzsäure abgespalten und daher tritt die Reaktion wie beim Cholesterin ein, ebenso bei der Probe mit Chloroform und Schwefelsäure. Dagegen erweist sich das Chlorcholestanol im Verhalten gegen rauchende Salpetersäure als echter Cholestankörper: es tritt keine Verflüssigung und keine Reaktion ein, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur damit stehen läßt.

Es wurde bereits mitgeteilt,[2] daß aus dem Produkt der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesterin ein Körper von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden kann; die Identität mit dem gewöhnlichen Cholesterin mußte uns anfangs fraglich erscheinen, da das optische Verhalten des Abspaltungsproduktes von dem des Cholesterins abwich. Es war denkbar, daß es auf diesem Wege zur Entstehung eines isomeren Cholesterins kommen könnte, weshalb die Reaktion genauer verfolgt werden mußte.[3] Dabei ergab sich nun, daß die Abspaltung von Chlorwasserstoff nicht

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XV (1894), p. 112.

[2] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. XXIV (1903), p. 664.

[3] Ein Bindungswechsel, so wie er bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Pinen eintritt, schien nicht ausgeschlossen.

Digitized by Google

ganz glatt verläuft; es gelingt wohl, das gewöhnliche Cholesterin aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren; es ist aber mit einem Öl gemengt und kann erst durch oftmaliges Umkristallisieren, am besten nach Überführung in das essigsaure Salz, rein erhalten werden. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß neben dem ursprünglichen Cholesterin bei der Reaktion ein Isomeres gebildet wird, dessen Isolierung jedoch nicht möglich war. Auf die schwierige Reinigung ist auch die seinerzeit beobachtete Differenz im Drehungsvermögen zurückzuführen.

Die Abspaltung geschah in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumacetat; nach der Reinigung gab das wiedergewonnene Cholesterin, das den Schmelzpunkt von 147° zeigte, bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2669 *g* gaben bei 100° 0·011 *g* Wasser.
II. 0·237 *g* gaben 0·0111 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}O+H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	4·52	4·12	4·68

III. 0·2559 *g* gaben nach dem Trocknen 0·2672 *g* Wasser und 0·7899 *g* Kohlensäure.
IV. 0·2287 *g* gaben 0·2463 *g* Wasser und 0·7034 *g* Kohlensäure.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}O$	Gefunden III	Gefunden IV
C........	84·28	84·18	83·88
H	11·56	11·70	12·07

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens in Äther ergaben sich folgende Zahlen:

$$c = 3 \cdot 1472$$
$$l = 2$$
$$\alpha = -1 \cdot 87^\circ$$
$$[\alpha]_D = -29 \cdot 7^\circ$$

Digitized by Google

Dies steht mit der Bestimmung von R. Burian[1] (—29·9°) in genügender Übereinstimmung.

Die Vermutung, es könnte neben dem gewöhnlichen Cholesterin ein Isomeres von anderem Drehungsvermögen entstehen, findet eine Stütze in der Beobachtung, daß bei der fortschreitenden Reinigung durch wiederholtes Umkristallisieren viel früher die quantitativ richtige Zusammensetzung erreicht wird als der richtige Schmelzpunkt und das richtige Drehungsvermögen.

2. β-Dichlorcholestan.

Wie früher erwähnt wurde, scheidet sich aus der vom Chlorcholestanol abfiltrierten Lösung bei längerem Stehen eine neue Substanz aus. Es sind weiße, kristallinische Körner, die im Laufe von 3 bis 4 Wochen an Menge zunehmen; aus je 20 *g* Cholesterin wurden so 4 bis 4·5 *g* erhalten. Die Kristallkörner wurden von der inzwischen ganz dunkel gefärbten Flüssigkeit abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus einem Gemenge von 1 Volum Benzol und 9 Volumen Alkohol umkristallisiert, wobei flache Nadeln vom Schmelzpunkt 117° resultierten. Ihre Analyse ergab, daß ein sauerstofffreier chlorhaltiger Körper von der Zusammensetzung $C_{27}H_{44}Cl_2$ vorliegt.

I. 0·1432 *g* gaben 0·1373 *g* Wasser und 0·3877 *g* Kohlensäure.
II. 0·2114 *g* gaben 0·2017 *g* Wasser und 0·5708 *g* Kohlensäure.
III. 0·3006 *g* gaben 0·19 *g* Chlorsilber und 0·0025 *g* Silber.
IV. 0·3066 *g* gaben 0·1925 *g* Chlorsilber und 0·0082 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}Cl_2$	Gefunden I	II	III	IV
C	73·75	73·84	73·64	—	—
H	10·11	10·75	10·70	—	—
Cl	16·14	—	—	15·90	16·40

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVIII (1897), p. 555.

Digitized by Google

Die Bestimmung des Molekulargewichtes in Naphtalin ergab folgendes:

			Molekulargewicht	
Substanz	Naphtalin	Erniedrigung	Gefunden	Berechnet
0·1929	15	0·215°	413	439·34
0·3198	15	0·350°	420	

Wie die Analyse zeigt, ist die Substanz durch weitere Einwirkung des Chlorwasserstoffes aus Chlorcholestanol entstanden, wobei die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt wurde, ein Vorgang, der sich durch die Gleichungen ausdrücken läßt:

$$\text{I. } C_{27}H_{43}OH + HCl = C_{27}H_{44}ClOH$$
$$\text{II. } C_{27}H_{44}ClOH + HCl = C_{27}H_{44}Cl_2 + H_2O.$$

Ein Körper von gleicher Zusammensetzung ist bereits vor langer Zeit beschrieben worden; es ist das Cholestendichlorid, das durch Anlagerung von Chlor an Cholesten $C_{27}H_{44}$ gewonnen wurde.[1] Durch Aussehen, Schmelzpunkt und optisches Drehungsvermögen unterscheiden sich die beiden Körper wesentlich voneinander. Zum Unterschied von dem Cholestendichlorid (α-Dichlorcholestan) soll der neue isomere Körper β-Dichlorcholestan genannt werden.

Über die Bindung der beiden Chloratome läßt sich so viel aussagen, daß eines von ihnen in beiden Isomeren die gleiche Stellung einnimmt, da in dem einen Fall Cl_2, im anderen ClH an die Doppelbindung angelagert wurde, während das zweite in den beiden Isomeren verschieden gelagert sein muß: beim Cholestendichlorid dem ersteren sicher benachbart, beim β-Dichlorcholestan an Stelle der Hydroxylgruppe des Cholesterins, die im Cholesten durch Wasserstoff vertreten ist.

Es lag nahe, zu versuchen, ob man das β-Dichlorcholestan auch aus dem Cholesterylchorid durch Anlagerung

---

[1] Mauthner und Suida, I. Abhandlung. Monatshefte für Chemie, Bd. XV (1894), p. 95.


Digitized by Google

von Chlorwasserstoff gewinnen kann. Es ist in der Tat der Fall; dieser Weg der Darstellung ist sogar der bequemere.

5 *g* Cholesterylchlorid wurden in 100 cm^3 trockenem Äther gelöst, die Lösung mit 100 cm^3 Alkohol versetzt und mit Salzsäuregas behandelt. Nach einigen Stunden fanden sich reichlich feine Nadeln ausgeschieden, daneben aber auch Blättchen offenbar noch unverändertes Chlorid. Nach drei Tagen waren diese Blättchen verschwunden und nur nadelförmige Kristalle erkennbar. Abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet, besaßen sie das Gewicht von 4·8 *g*. Durch siebenmaliges Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol (1 : 9) wurden sie rein erhalten; sie zeigten dann den Schmelzpunkt 117°, das gleiche Aussehen und (bis auf eine kleine, innerhalb der Versuchsfehler fallende Differenz) das gleiche Drehungsvermögen wie die vorhin beschriebenen Kristalle von β-Dichlorcholestan; sie lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2052 *g* gaben 0·1943 *g* Wasser und 0·552 *g* Kohlensäure.

II. 0·2892 *g* gaben 0·1778 *g* Chlorsilber und 0·0064 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{44}Cl_2$	Gefunden I	Gefunden II
C........	73·75	73·37	—
H........	10·11	10·61	—
Cl.......	16·14	—	15·93

Das β-Dichlorcholestan kann somit als das Chlorhydrat des Cholesterylchlorids aufgefaßt werden.

In Chloroformlösung fand eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesterylchlorid nicht statt; dieses wurde unverändert zurückerhalten.

Das β-Dichlorcholestan ist in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol schwerer löslich. Es addiert kein Brom; trocken erhitzt, liefert es Salzsäure und ein kristallinisch erstarrendes Destillat. Seine Reaktionen entsprechen seiner Natur als Cholestankörper: von Schwefelsäure wird es in der Kälte nicht sofort angegriffen; erst bei längerer

Digitized by Google

Berührung damit färbt sich die Säure ganz wenig und nimmt dabei schwachgrüne Fluoreszenz an. Die Schwefelsäure-Chloroformreaktion fällt negativ aus; von rauchender Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

3. Chlorcholestan (Cholestylchlorid).

3 *g* reines, bei 91° schmelzendes Cholesten wurde in 50 *cm*³ Chloroform gelöst und mit Salzsäuregas behandelt; nach zwei Tagen wurde die rosafarbige, gelb fluoreszierende Lösung verdunstet, der Rückstand erstarrte allmählich vollständig kristallinisch. Durch Auflösen in Äther und Versetzen mit Alkohol wurde die Substanz umkristallisiert; es schieden sich zunächst prächtige glasglänzende, flache Prismen aus, die zum Teil eine Länge von 1 bis 2 *cm* erreichten; später kamen feine irisierende Blättchen dazu, die meist zu Büscheln vereinigt sind.

Die Prismen wurden isoliert, mit Alkohol abgespült und im Vakuum getrocknet. Beim Erhitzen beginnen sie bei etwa 80° zu sintern und sind bei 91° ganz geschmolzen; nach dem Erkalten wird die geschmolzene Masse wieder kristallinisch.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·1856 *g* gaben 0·1930 *g* Wasser und 0·541 *g* Kohlensäure;

II. 0·315 *g* gaben 0·0992 *g* Chlorsilber und 0·0082 *g* Silber.

III. 0·2192 *g* gaben 0·0697 *g* Chlorsilber und 0·007 *g* Silber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{27}H_{45}Cl$	Gefunden		
		I	II	III
C..........	80·02	79·50	—	—
H.........	11·22	11·66	—	—
Cl.........	8·76	—	8·64	8·91

Die Löslichkeitsverhältnisse sind beim Chlorcholestan ähnlich wie beim β-Dichlorcholestan; in siedendem Alkohol schmilzt es zu einem farblosen Öl. In Chloroform addiert es kein Brom.

Digitized by Google

Es muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, wie sich die beschriebenen Verbindungen in Bezug auf die Reaktionsfähigkeit des in ihnen enthaltenen Chlors verhalten und ob es gelingt, dieses letztere durch andere Gruppen zu ersetzen. Auch Versuche über die Anlagerung von Bromwasserstoff sollen in Angriff genommen werden.

Über das optische Verhalten der beschriebenen Körper soll im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Drehungsbestimmung an anderen Cholestankörpern in nächster Zeit berichtet werden. Es sei hier nur mitgeteilt, daß die Linksdrehung, welche Cholesten, Cholesterin und Cholesterylchlorid zeigen, durch die Anlagerung von Chlorwasserstoff in Rechtsdrehung übergeht.

Digitized by Google

Nitro- und Aminoderivate des α-Naphtochinolins und ihre Oxydation zur 7, 8-Chinolindicarbonsäure

von

Rudolf Haid.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war, die von Claus und Imhoff[1] beschriebenen beiden Mononitroderivate des α-Naphtochinolins vom F. P. 151 und 138° genauer zu definieren, vor allem die Stellung der Nitrogruppe auf dem Wege der Oxydation der Nitrokörper selbst oder ihrer Aminoderivate zu bestimmen.

Es war zu erwarten, daß die von Skraup und Cobenzl[2] bei der Oxydation des α-Naphtochinolins erhaltene α-Phenylpyridindicarbonsäure entsteht, wenn, wie Fig. 1 zeigt, die

Fig. 1.

Fig. 2.

Nitrierung an dem inneren Benzolkern erfolgt, dagegen sich die 7,8-Chinolindicarbonsäure bilden würde, wenn die Nitrierung an einem Kohlenstoffatom des äußeren Benzolringes, wie Fig. 2

[1] Journal für prakt. Chemie, *57*, 83.

[2] Monatshefte für Chemie *4*, 436.

Digitized by Google

zeigt, erfolgt wäre. Der Verlauf der Oxydation sollte also zeigen, ob Claus'[1] Vermutung, daß die Substitution am inneren Benzolkern erfolgt, zutrifft oder ob die Nitrierung am äußeren Benzolkern stattfindet.

Bei Beschaffung des Ausgangsmaterials tauchten bald Zweifel an der Einheitlichkeit der von Claus und Imhoff[1] beschriebenen isomeren Mononitrokörper auf. Denn es zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des höher schmelzenden Nitronaphtochinolins fast 80° höher liegt, als bisher angegeben wird. Schließlich stellte es sich heraus, daß sämtliche bisherigen Angaben über die Produkte der Nitrierung des α-Naphtochinolins berichtigt werden müssen.

Trotzdem die Nitrierung genau unter den bei Claus und Imhoff[1] erwähnten Bedingungen durchgeführt wurde, wurden statt der von ihnen beschriebenen zwei Verbindungen vier isomere Mononitroderivate isoliert, von denen aber kein einziges mit den von Claus und Imhoff beschriebenen identisch ist.

Schon bei den ersten Versuchen zeigte sich, daß ein Teil der Nitroverbindungen in Alkohol sehr schwer löslich ist und auch höher schmilzt, als Claus und Imhoff für den höher schmelzenden ihrer Nitrokörper angegeben haben. Ferner zeigte sich, daß die aus Alkohol kristallisierenden Substanzen vom ungefähren Schmelzpunkt 151°, wie ihn Claus und Imhoff angeben, unter dem Mikroskop niemals einheitlich erscheinen und noch deutlicher als Gemische sich erweisen, wenn sie aus Salzsäure umkristallisiert werden. Dann kristallisieren nämlich sowohl in der Farbe wie in der Kristallform so auffallend verschiedene Chlorhydrate aus, daß von einer Einheitlichkeit keine Rede mehr sein kann. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes ist auch nicht 135 bis 148°, sondern liegt viel höher, etwa von 140 bis 180°, was allein schon darauf hindeutet, daß ein weit höher als 151° schmelzendes Isomere entstanden sein muß, wie es denn tatsächlich in dem bei 230° schmelzenden Nitrokörper gefunden wurde.

Solange aus Alkohol allein umkristallisiert wurde, erhielt ich in der Hauptmenge auch Fraktionen vom F. P. 155 bis 157°,

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *57*, 83.

Digitized by Google

respektive 158 bis 160°. Offenbar hatten meine Vorgänger ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch erhalten, weil sie angeben, daß das Nitrat des Nitrokörpers vom F. P. 151° bei 178° schmilzt, während ich aus obigen Gemischen Nitrate erhielt, welche zwar bei 178 bis 180° schmelzen, aber schon bei 165° zu schäumen beginnen. Diese und ähnliche Gemische hielten aber sämtlich einer Prüfung auf ihre Einheitlichkeit nicht stand, denn sie ließen sich durch Umkristallisieren aus Salzsäure in zwei unzweifelhaft einheitliche Nitrokörper zerlegen, von denen der hochschmelzende schon erwähnt wurde. Der zweite, welcher die Hauptmenge dieser Gemische ausmacht, ist ein Nitronaphtochinolin vom F. P. 175°.

Nachdem sich also gezeigt hatte, daß der Alkohol allein als Trennungsmittel der Isomeren vollkommen unzureichend ist, wurde Benzol verwendet. Mit diesem Lösungsmittel ließ sich die Hauptmenge des hochschmelzenden Nitrokörpers bequem trennen, indem der benzolschwerlösliche Teil des Rohproduktes nur einige Male aus Benzol umkristallisiert zu werden brauchte, um vollkommen einheitlich zu sein. Aus den Mutterlaugen dieses Körpers wurden, ganz ähnlich wie bei der Fraktionierung mit Alkohol, Gemische vom F. P. 155 bis 160° erhalten, welche dann, wie erwähnt, mit Salzsäure zerlegt wurden. Die Mutterlaugen dieser Fraktionen lieferten zunächst wieder Gemische, aber von etwas höherem Schmelzpunkt als die ersten, zirka 160 bis 168°, welche ebenfalls in die beiden genannten Isomeren zerlegt wurden. Was dagegen in den letzten Benzollaugen zurückbleibt, enthält zwei weitere Mononitronaphtochinoline, welche zunächst als niedrigschmelzende Gemische, etwa vom F. P. 110 bis 130°, auftreten. Aus diesen wurde nach einer unten beschriebenen Methode ein Nitrokörper vom F. P. 166° und ein zweiter vom F. P. 155° gewonnen.

Aus solchen Gemischen haben meine Vorgänger durch Umkristallisieren mit Alkohol offenbar ihren Nitrokörper vom F. P. 138° erhalten, von dem sie sagen, daß er aus den verschiedenen alkoholischen Mutterlaugen zu erhalten war. Dieses Isomere existiert demnach ebensowenig wie das bei 151° schmelzende, denn es wurde alles erschöpfend untersucht, aber

Digitized by Google

kein Körper gefunden, der auch nur einen ähnlichen Schmelzpunkt gezeigt hätte.

Die beiden letzterwähnten Nitroderivate kommen für die Frage, an welchem Benzolkern die Nitrierung erfolgt, nicht in Betracht, da sie nur als Nebenprodukte entstehen. Sie wurden deshalb vorläufig nicht weiter untersucht.

Dagegen wurden die beiden Hauptprodukte der Nitrierung, die Nitrokörper vom F. P. 230 und 175°, welche zusammen 90% der gesamten rein dargestellten Nitroderivate ausmachen, zunächst in die entsprechenden Amine verwandelt und dann mit Kaliumpermanganat oxydiert.

Es war anzunehmen, daß die Oxydation bei Aminen leichter eintritt als bei den Nitroderivaten und bei ihnen dort eingreift, wo die Amidogruppe sitzt. Wenn die Annahme von Claus und Imhoff über die Stellung der Nitro-, respektive Amidogruppe richtig ist, so war bei der Oxydation die von Skraup und Cobenzl[1] aus dem α-Naphtochinolin erhaltene α-Phenylpyridindicarbonsäure zu erwarten, wenn aber die Nitrogruppe in den äußersten Benzolring getreten war, die Entstehung einer Chinolindicarbonsäure, welcher dann die Stellung 7,8 zukommt.

Aus beiden Aminonaphtochinolinen ist nun tatsächlich eine und dieselbe Chinolindicarbonsäure entstanden, welche bisher nicht bekannt war. Es ist nun deshalb sichergestellt, daß die Voraussetzung von Claus und Imhoff nicht richtig ist und daß beide Nitroverbindungen die Substituenten im äußersten Benzolring haben. Ihre Stellung genauer zu bestimmen, ging über den Rahmen der Untersuchung hinaus.

Experimentelles.

Bei Darstellung des α-Naphtochinolins wurde anfangs versucht, statt des von Skraup verwendeten Nitrobenzols als Oxydationsmittel die von Knüppel[2] vorgeschlagene Arsensäure zu verwenden. Knüppel gibt an, daß letztere bei der

---

[1] Monatshefte für Chemie, 4, 436.

[2] Berl. Ber., *29*, 708.

Digitized by Google

Darstellung von β-Naphtochinolin weit bessere Ausbeuten liefert; ob sie auch bei der Synthese der isomeren α-Base dieselben guten Dienste leistet, hat er nicht erwähnt.

Bei diesen Versuchen mit Arsensäure bemühte ich mich, die von Claus und Imhoff[1] gemachten Angaben möglichst einzuhalten, kann jedoch die Ansicht dieser Verfasser, daß das neue Oxydationsmittel »einen nicht zu unterschätzenden Vorteil bietet«, nicht bestätigen. Denn es entsteht im Gegenteil eine geringere Menge des α-Naphtochinolins, als Skraup gefunden hat, wenn man die von Claus und Imhoff benutzten Mengenverhältnisse von Naphtylamin, Arsensäure, Glyzerin und Schwefelsäure anwendet, was sich schon durch die weit bedeutendere Abscheidung von Harzen beim Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser zeigt. Ich möchte daher entschieden die ursprüngliche Synthese nach Skraup (mit Nitrobenzol) bevorzugen.

Im besonderen wurden die Angaben von Bamberger und Stettenheimer[2] für die Darstellung größerer Mengen des α-Naphtochinolins verwendet. Die in genannter Abhandlung enthaltene Anmerkung, man könnte sogar ohne Gefahr 300 *g* Naphtylamin auf einmal der Synthese unterwerfen, kann ich bestätigen, möchte aber hinzusetzen, daß im allgemeinen die Ausbeuten schlechter werden, je mehr Naphtylamin angewendet wird. Denn in dem speziellen Falle ist die Ausbeute schon die doppelte, wenn man statt einer Operation mit 300 *g* drei solche mit nur je 100 *g* ausführt.

Was die Verbesserung der Ausbeute durch längeres Erhitzen betrifft, so kann ich die Zweckmäßigkeit dieser Abänderung bestätigen. Erhitzt man nämlich 100 *g* Naphtylamin mit den angegebenen Mengen von Nitrobenzol, Glyzerin und Schwefelsäure nach Beendigung der oft ungeheuer stürmisch verlaufenden Hauptreaktion, welche nur durch rechtzeitiges Wegnehmen der Flamme und Herausheben des Kolbens aus dem Sandbade zu mäßigen ist, nicht 5, sondern 6 bis 7 Stunden, während welcher Zeit schwaches Kochen erfolgt, so erhält

[1] Journal für prakt. Chemie, *57*, 68.

[2] Berl. Ber., *24*, 2474.

Digitized by Google

man durchschnittlich mindestens 30 *g* reine Base aus 100 *g* Naphtylamin, während Bamberger und Stettenheimer nur 25 *g* erhielten. Skraup[1] erhielt übrigens ganz dieselbe Ausbeute, nach seiner Angabe nämlich 25% der theoretischen Menge.

Zur Isolierung des α-Naphtochinolins wurde anfangs die von Skraup ursprünglich benützte Methode, welche Bamberger und Stettenheimer übernommen haben, angewendet, nämlich die Oxydation des Ätherauszuges mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung, wobei das anfänglich dem Naphtochinolin beigemengte Naphtylamin zerstört wird. Zu reinem Naphtochinolin gelangt man aber auch auf einfachere Weise, wenn man sich der von Skraup[1] für die Isolierung der β-Base angewendeten Methode bedient, nämlich die nach dem Abdestillieren des Äthers aus dem getrockneten Ätherauszug hinterbleibenden Basen direkt fraktioniert; dabei geht bis 270° ein rötliches Öl, hauptsächlich Nitrobenzol und Chinolin neben Naphtylamin über. Dann tritt plötzlich eine Unterbrechung ein, die rötlichen Dämpfe verschwinden und bei fortgesetztem Erhitzen über 300° gehen fast farblose Dämpfe von Naphtochinolin über, welche sich in der Vorlage als gelbes Öl ansammeln; dieses ist aber noch durch Naphtylamin verunreinigt und erstarrt deshalb selbst bei längerem Stehen nicht.

Zur weiteren Reinigung wird diese Rohfraktion in der sechs- bis achtfachen Menge Alkohol gelöst und mit der für das Bisulfat berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Schon nach wenigen Minuten beginnen aus der rotbraunen Lösung dicke, breiige Kristallmassen des sauren, schwefelsauren Salzes des α-Naphtochinolins in schönen, gelben Prismen auszufallen, während das alkoholleichtlösliche Naphtylaminsulfat gleichzeitig gelöst bleibt. Gewöhnlich braucht das Sulfat nicht mehr umkristallisiert zu werden, sondern wird nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol sofort in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt. Die ausfallende Chinolinbase ist anfangs ölig, erstarrt aber bald zu einer grauen, kristallinischen Masse. Diese wird wieder mit Äther auf-

[1] Monatshefte für Chemie, *4*, 436.

Digitized by Google

genommen, die ätherische Lösung von der Emulsion abfiltriert, mit Ätzkali einige Stunden getrocknet, abermals filtriert, destilliert und der Rückstand über freier Flamme fraktioniert, Man erhält jetzt so gut wie gar keinen Vorlauf, was schon beweist, daß kein Naphtylamin mehr vorhanden ist, sondern es destilliert sofort ein reingelbes Öl über, welches in der Vorlage zu zentimeterlangen Säulen erstarrt, während nur ein unbedeutender kohliger Rückstand im Fraktionierkolben bleibt. Aus den Mutterlaugen des Sulfates läßt sich Naphtylamin regenerieren, nebenbei auch ziemliche Mengen von Chinolin, während nur unbedeutende Mengen von Naphtochinolin zu erhalten sind.

Nitrierung.

Das so erhaltene Naphtochinolin wurde dann nach einer bei Claus und Imhoff angegebenen Methode nitriert, und zwar folgendermaßen. Die Base wird in der $2^{1}/_{2}$ fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, dann in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz, welche eine Temperatur von —15 bis —20° hat, abgekühlt, wobei die Lösung zu einem dicken Brei erstarrt. Dann wird ein Nitrierungsgemisch, bestehend aus einem geringen Überschuß über die für ein Molekül HNO_3 berechnete Menge rauchender Salpetersäure von spezifischem Gewichte 1·52 und ihrer dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, zugesetzt. Zur Nitrierung von 20*g* Base z. B. wurde diese in 50*g* konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 8*g* rauchender Salpetersäure (statt der berechneten 7·8*g*), gelöst in 24*g* konzentrierter Schwefelsäure, in kleinen Dosen versetzt. Bei Beginn der Operation muß das Salpeter-Schwefelsäuregemisch, welches vorher in der Kältemischung abgekühlt wird, durch Umrühren mit einem Glasstabe in dem Brei möglichst rasch verteilt werden, um zu starke lokale Erwärmung und damit die zerstörende Wirkung der Säuren zu verhindern. Nach Zugabe einer zweiten Dosis des Nitrierungsgemisches ist der Brei schon so weit verflüssigt, daß er sich durch bloßes Schütteln genügend mischen läßt, so daß die Nitrierung schließlich keine Schwierigkeit mehr bietet. Bei Zugabe des Gemisches steigt, trotz kräftigen Schüttelns,

Digitized by Google

jedesmal die Temperatur im Innern des Reaktionsgemisches von —5° auf 0°, manchmal sogar auf +10°, was aber besser vermieden wird einfach dadurch, daß man möglichst geringe Mengen des Gemisches zufügt, und zwar erst dann, wenn die Temperatur wieder auf mindestens —5° gesunken ist, was nach einigen Minuten eintritt.

Nach Verlauf von 20 Minuten ist gewöhnlich die Reaktion beendigt und eine klare, dunkel rotbraune Flüssigkeit entstanden. Diese wird in 2 *l* Wasser unter Umrühren in dünnem Strahl eingegossen, wobei die entstandenen Nitrokörper als freie Basen in Form gelber, seltener grünlichgrauer Flocken rasch ausfallen, die unter dem Mikroskop zum Teil Nadeln zeigen, zum größten Teil aber amorph erscheinen.

Isolierung der Nitronaphtochinoline.

Das mit Wasser ausgefällte Rohprodukt wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser bis zum völligen Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen, dann am Dampfbad in Schalen staubtrocken gemacht und längere Zeit mit Benzol am Rückflußkühler gekocht. Die Hauptmenge hat sich dann mit rotbrauner Farbe gelöst. Der schwerlösliche Rückstand wird filtriert. Er zeigt, für sich noch zwei- bis dreimal aus Benzol unter jedesmaliger Anwendung von Tierkohle, welche überhaupt zur Reinigung aller meiner Nitrokörper geradezu unentbehrlich ist, umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 230° und kristallisiert in gelben, glänzenden Nadeln, wenn er rasch ausfällt, aus verdünnten Lösungen und bei langsamer Kristallisation jedoch in langen, zu Fächern und Wedeln gruppierten Platten, welche starken Glanz zeigen und durchsichtig sind. Diese Platten stellen eine labile Form dar, denn sie gehen nach einigen Tagen bei ruhigem Stehen allmählich vollständig in die gelben Nadeln über, welche also die stabile Form sind. Die Platten zeigen auch den F. P. 230°.

Der benzolschwerlösliche Teil des Rohproduktes liefert an reinem Nitrokörper zirka 12% des angewendeten Naphtochinolins. Der Rest von zirka 6% findet sich in den Gemischen, welche aus den Mutterlaugen erhalten werden. In Alkohol ist dieser Körper auch bei längerem Kochen nur äußerst schwer

Digitized by Google

und unter heftigem Stoßen löslich. Er kristallisiert mit Alkohol in feinen, cremegelben Nadeln von demselben F. P. wie aus Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein Teil in zirka 900 Teilen Benzol und in zirka 20.000 Teilen Alkohol. In Äther ist er ebenfalls schwer löslich, in Wasser unlöslich.

I. 0·2034 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 22·8 cm^3 Stickstoff bei 16·5°C. und 727 *mm* Luftdruck.

II. 0·1425 *g* Substanz lieferten 16·5 cm^3 Stickstoff bei 17° C. und 723 *mm* Luftdruck.

III. 0·1678 *g* Substanz lieferten 19·1 cm^3 Stickstoff von 18·5° C. und 738 *mm* Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2$	Gefunden I	II	III
N	12·50	12·64	12·97	12·70

0·1308 *g* Substanz lieferten 0·3366 *g* CO_2 und 0·0458 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2$	Gefunden
C........	69·65	70·19
H	3·57	3·90

Salze.

Es wurde das Chlorhydrat, das Nitrat und das Sulfat dargestellt.

In Salzsäure, auch in konzentrierter, ist der Nitrokörper vom F. P. 230° äußerst schwer, nämlich erst nach langem Kochen mit verhältnismäßig großen Mengen des Lösungsmittels zur Lösung zu bringen. In kochender verdünnter Salzsäure z. B. beträgt die Löslichkeit 1:240. Aus diesen Lösungen kristallisiert ein Chlorhydrat in weißen, dicht aneinander gelagerten Nadeln von seidigem Glanze, welche bei 245 bis 250° schmelzen und sich dann unter schwacher Dunklerfärbung und Gasentwicklung rasch zersetzen.

Digitized by Google

Bei langsamer Kristallisation erhält man zentimeterlange, zu prächtigen Strahlenkugeln angeordnete Nadeln. Diese dissoziieren mit Wasser leicht und vollständig unter Bildung des freien Nitrokörpers.

Das Nitrat erhält man durch Auflösen des Nitrokörpers in verdünnter Salpetersäure, worin letzterer beim Kochen bedeutend leichter löslich ist als in verdünnter Salzsäure. Es löst sich nämlich 1 Teil in 80 Teilen verdünnter Salpetersäure. Das Nitrat kristallisiert in schwachgelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom F. P. 220°. Bei diesem Punkte tritt starke Gasentwicklung ein und es bleibt eine hellbraune Schmelze zurück, welche kristallinisch erstarrt. Auch aus konzentrierter Salpetersäure läßt sich das Nitrat erhalten, aber in derben kurzen Prismen. Es wird von Wasser nicht dissoziiert.

Das bei 100 bis 110° getrocknete Salz wird analysiert.

0·2590 *g* Substanz lieferten 35·0 cm^3 Stickstoff, bei 17° C. und 733 *mm* Luftdruck über Wasser gemessen.

0·1648 *g* Substanz lieferten 0·3312 *g* CO_2 und 0·0490 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2.HNO_3$	Gefunden
N	14·64	15·06
C	54·35	54·79
H	3·13	3·28

Die etwas zu hohen Werte für Kohlenstoff und Stickstoff sind zu erklären durch eine geringe Zersetzung, welche das Nitrat bei längerem Erhitzen über 100° erfährt. Dieses Verhalten wurde besonders untersucht.

0·4230 *g* lufttrockenes Nitrat zeigte nach dem Erhitzen auf 105° in der Dauer von 20 Minuten eine Abnahme von 0·0014 *g*, nach weiterem einstündigen Erhitzen eine solche von 0·004 *g*, nach weiterem halbstündigen Erhitzen eine Abnahme von 0·0026 *g*, ohne daß endlich eine Konstanz des Gewichtes eingetreten wäre, welche auf Kristallwassergehalt schließen ließe. Insgesamt betragen diese Verluste übrigens

Digitized by Google

nur zirka 2 %, während sich für ein Molekül Kristallwasser 6 % berechnet. Es kann also nur eine sehr allmähliche Zersetzung des Nitrates die Ursache dieser Gewichtsabnahme sein, welche ja für ein Nitrat nichts Auffallendes hat.

Schließlich wurde noch das Sulfat des Nitrokörpers vom F. P. 230° dargestellt. Dieses Salz kristallisiert aus verdünnter Schwefelsäure in prachtvoll glänzenden Nadeln, welche intensiv gelb gefärbt sind und bei 243° schmelzen, aber schon etwas unter 200° sich zu bräunen beginnen. Dieses Salz dissoziiert augenblicklich mit Wasser, und zwar schon in der Kälte vollständig.

Ein zweiter Nitrokörper, welcher in überwiegender Menge als Hauptprodukt der Nitrierung sich bildet, wurde aus den Benzollaugen erhalten. Aus diesen gewinnt man nämlich Fraktionen vom ungefähren Schmelzpunkt 150 bis 160°, welche, wie schon in der Einleitung beschrieben, durch Umkristallisieren mit Salzsäure sich in den zuerst beschriebenen Körper vom F. P. 230° und in den bei 175° schmelzenden zerlegen lassen. Dieser zweite Nitrokörper macht etwa 90 % aller dieser Fraktionen aus, welche durch Einengen der Benzollauge zu erhalten sind. Aus den Lösungen dieser Gemische in verdünnter Salzsäure kristallisieren zwei schon in der Farbe deutlich verschiedene Chlorhydrate aus, von denen das gelbe, derbe Prismen bildende Salz, welches in der Hauptmenge entsteht, dem Nitrokörper vom F. P. 175° angehört, während die beigemengten weißen Kristalle dem hochschmelzenden Nitrokörper angehören. Um diese Chlorhydrate zu trennen, wurde das verschiedene spezifische Gewicht der Kristalle benutzt, weil das Umkristallisieren der Gemische sehr zeitraubend wäre. Schüttelt man nämlich letztere gut durch, so bleiben die weißen Kristalle, weil sie feine Flocken bilden, in der Lösung schweben, während die gelben, derben Kristalle rasch zu Boden fallen. Gießt man daher nach dem Aufwirbeln sofort die Mutterlauge mit den in ihr schwebenden Flocken ab, so gelingt es ziemlich gut, eine mechanische Trennung der beiden Chlorhydrate zu bewerkstelligen.

Digitized by Google

Diese in der Hauptsache nun getrennten Salze brauchen nur noch einige Male für sich umkristallisiert zu werden, um einheitlich zu sein. Aus den ursprünglichen weißen Flocken, welche mit freiem Auge nicht als Kristalle zu erkennen sind, werden schließlich die schon beschriebenen seidenglänzenden Nadeln des Chlorhydrates des Nitrokörpers vom F. P. 230°, während sich aus den gelben, prächtig schillernden Prismen, sobald sie durch Umkristallisieren vollkommen einheitlich wurden, mit Ammoniak oder durch bloßes Dissoziieren mit Wasser der Nitrokörper vom F. P. 175° abscheiden läßt.

Letzterer ist in Alkohol ziemlich schwer, aber dennoch bedeutend leichter löslich als der Nitrokörper vom F. P. 230°. Er kristallisiert aus heißen alkoholischen Lösungen in langen haardünnen Fäden von schwach cremegelber Farbe und seidenartigem Glanze, welche sich bei langsamer Kristallisation in regelmäßigen Strahlenkugeln gruppieren, die einen Durchmesser von 2 bis 3 *cm* haben können und schließlich die ganze Lösung gleichmäßig dicht erfüllen. In Benzol ist dieser Nitrokörper beim Erwärmen sehr reichlich löslich und kristallisiert beim Erkalten fast augenblicklich. und zwar in mikroskopisch feinen, aber sehr langen Fäden, die ein für das Auge unentwirrbares Geflecht bilden. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls 175°.

0·2000 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 22·6 cm^3 Stickstoff, bei 17° C. und 736 *mm* Luftdruck gemessen.
0·1612 *g* Substanz lieferten 0·4122 *g* CO_2 und 0·0566 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2$	Gefunden
N..........	12·50	12·75
C..........	69·65	69·73
H	3·57	3·90

Das Chlorhydrat dieses Nitrokörpers ist bereits wiederholt erwähnt worden. Es schmilzt bei 220 bis 221° und entwickelt gleichzeitig Gasblasen. Es löst sich in kochender verdünnter Salzsäure viel leichter als der Nitrokörper vom F. P. 230°, nämlich etwa im Verhältnis 1: 30. Manchmal kristallisiert eine

Digitized by Google

Lösung des Nitrokörpers in verdünnter Salzsäure tagelang nicht, dann aber bei Berührung durch den geringsten Anstoß in kaum einer Minute durch die ganze Masse. In diesem Falle bilden sich keine gelben Prismen, sondern reinweiße feine Nadeln, welche im Schmelzpunktsröhrchen dasselbe Verhalten wie jene zeigen, aber nicht in sie übergehen, auch nicht bei monatelangem Stehen. Es liegt also nur eine Unterkaltungserscheinung vor.

Das Nitrat kristallisiert aus verdünnter Salpetersäure in schwachgelben, in allen Farben spielenden langen Nadeln und schmilzt bei 193° unter Zersetzungserscheinungen. In kochender verdünnter Säure beträgt das Löslichkeitsverhältnis etwa 1:16. Es dissoziiert nur schwierig mit Wasser. Beim Erhitzen auf 100° zersetzt es sich spurenweise und enthält kein Kristallwasser.

0·1420 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 18·5 cm^3 Stickstoff von 19° C. und 723 *mm* Druck.

0·2794 *g* lieferten 0·5558 *g* CO_2 und 0·0922 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2.HNO_3$	Gefunden
N........	14·64	14·73
C........	54·35	54·25
H........	3·13	3·63

Dampft man die Mutterlaugen der Gemische vom F. P. 150 bis 160°, deren Zerlegung soeben beschrieben wurde, bis auf etwa 50 cm^3 ab, so erhält man Kristallisationen vom ungefähren Schmelzpunkt 160 bis 168°. Diese enthalten hauptsächlich wieder den Nitrokörper vom F. P. 175° und nur in sehr unbedeutender Beimengung den hochschmelzenden Körper. Diese Fraktionen enthalten bedeutend weniger Substanz als die früher erwähnten. Sie wurden ebenso, wie für letztere beschrieben, zerlegt.

Was dagegen in den Mutterlaugen dieser Fraktionen zurückbleibt, also der benzolleichtestlösliche Teil der Nitrokörper,

Digitized by Google

enthält von den bisher beschriebenen Isomeren so gut wie gar nichts, wohl aber zwei weitere neue Nitrokörper, welche nur in unbedeutender Menge entstehen und nur als Nebenprodukte der Nitrierung aufzufassen sind.

Um diese voneinander zu trennen, wurde zunächst das Benzol vollständig abdestilliert. Man erhält dann ein braunes Öl, welches in kurzem vollständig zu sternförmig geordneten Prismen erstarrt. Diese Fraktionen schmelzen etwa bei 90 bis 120°. Um sie in einheitliche Körper zu zerlegen, löst man sie unter Anwendung von ziemlich viel Tierkohle in kochender verdünnter Salzsäure. Die ausfallenden Kristallmassen sind Gemische von zwei Chlorhydraten, von denen das eine beim Erhitzen über 100° die ganze Salzsäure verliert und dabei in den freien, benzolleichtlöslichen Nitrokörper übergeht, während das zweite in der Hitze beständig ist und sich in Benzol nicht löst. Behandelt man also das über 100° erhitzte Gemisch der Salzsäureverbindungen mit Benzol am Rückflußkühler, so löst sich der Nitrokörper, während das Chlorhydrat ungelöst bleibt. Auf diese Weise gelingt die Trennung so gut wie vollständig.

Mittels der eben beschriebenen Methode erhält man aus den niedrigschmelzenden Fraktionen einen dritten Nitrokörper, der den F. P. 166° besitzt, und einen vierten vom F. P. 155°. Ersterer ist in Benzol auch in der Kälte leicht löslich. Er löst sich auch in Alkohol viel leichter als die beiden zuerst beschriebenen Isomeren und ist merkwürdigerweise rein weiß gefärbt. Er kristallisiert aus Alkohol gewöhnlich in Nadeln, zuweilen aber auch in Blättchen aus, welche mit jenen gemischt sein können, ähnlich wie es bei dem Nitrokörper vom F. P. 230° beobachtet wurde.

0·3216 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, lieferten 37·1 *cm*³ Stickstoff bei 19° C. und 732 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_8N.NO_2$	Gefunden
N..........	12·50	12·53

Aus Salzsäure kristallisiert ein Chlorhydrat in langen, äußerst feinen, weißen Nadeln bei langsamer, in kurzen Nadeln bei rascher Kristallisation. Dieses Salz verliert, wie schon erwähnt, beim Erhitzen über 100° die gebundene Salzsäure, weshalb sich auch beim Schmelzpunkt, der 166° beträgt, keine Zersetzungserscheinungen zeigen wie bei den bisher beschriebenen Chlorhydraten. In konzentrierter Salzsäure ist der Körper schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, in verdünnter dagegen auch in der Siedehitze nur schwierig. Das Chlorhydrat dissoziiert augenblicklich mit Wasser, aber auch schon mit Alkohol.

Aus verdünnter Salpetersäure erhält man ein in gelblichen Nadeln kristallisierendes Nitrat, welches sich bei 125° zu zersetzen beginnt und bei 150° geschmolzen ist.

Das vierte Isomere, der Nitrokörper vom F. P. 155°, ist in Alkohol und Benzol schwerer löslich als das vorige, in verdünnter Salzsäure dagegen leichter. Dennoch war keines dieser Lösungsmittel zu einer glatten Trennung zu benützen, auch das kombinierte Umkristallisieren der niedrigschmelzenden Gemische aus Salzsäure und Alkohol führte nur insoweit zum Ziele, als sich aus den salzsauren Mutterlaugen durch Einengen einheitliche Kristallisationen des Chlorhydrates des Nitrokörpers vom F. P. 155° erhalten ließen. In der Hauptmenge wurden jedoch immer wieder Gemische von nahezu demselben Schmelzpunkt, etwa 125 bis 130°, erhalten. Diese zu trennen gelang erst nach der oben beschriebenen Methode.

Der Nitrokörper vom F. P. 155° kristallisiert aus Alkohol in intensiv gelben, langen Nadeln von starkem Glanze. Die Löslichkeit in Benzol beträgt in der Kälte 1:35.

0·0840 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 9·0 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 734 *mm* Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2$	Gefunden
N..........	12·5	11·9

N. B. Die Substanz war nicht tadellos rein, weil sie schon 4° unter dem Schmelzpunkt zu sintern begann.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus verdünnter Salzsäure in gelben, stark lichtbrechenden Nadeln, bei langsamer Kristallisation in langen Spießen und zersetzt sich glatt bei 210 bis 211° unter Schmelzen. Die Löslichkeit ist 1:66.

Es ist beim Erhitzen über 100° beständig, dissoziiert aber ebenso leicht mit Wasser und Alkohol wie das Chlorhydrat vom F. P. 166°.

Aus verdünnter Salpetersäure erhält man ein Nitrat in gelben, stark lichtbrechenden Nadeln vom F. P. 178°. Es ist beim Kochen sehr leicht löslich und dissoziiert leicht.

0·1922 *g* lufttrockenes Nitrat lieferten 0·3842 *g* CO_2 und 0·0574 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NO_2.HNO_3$	Gefunden
C........	54·35	54·47
H........	3·13	3·33

Bei der Trennung der vier beschriebenen Isomeren ließen sich folgende Minimalwerte für die Ausbeuten, bezogen auf die theoretischen Mengen, feststellen:

Nitrokörper vom F. P. 175°..........	zirka 33%
» » » » 230°..........	» 14%
» » » » 155°..........	» 5%
» » » » 166°..........	» 2·5%
	Summe zirka 54·5%

Es wird also ein großer Prozentsatz des Naphtochinolins, sicher ein Drittel, bei der Nitrierung zerstört.

Reduktion der Nitrokörper zu Aminonaphtochinolinen.

Als Reduktionsmittel diente Zinnchlorür und Salzsäure. Es wurden nur die Hauptprodukte der Nitrierung, der Nitrokörper vom F. P. 230° und jener vom F. P. 175°, in die Amine

Digitized by Google

verwandelt, und zwar beide in ganz derselben Weise. Es wird der Nitrokörper fein gerieben, in konzentrierter Salzsäure aufgeschlämmt und dann auf einmal eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zugefügt. Was die Menge des Reduktionsmittels betrifft, so erwies sich die für drei Moleküle, wie die Theorie verlangt, berechnete Menge als unzureichend, da dann ein Teil des Nitrokörpers unverändert bleibt. Nimmt man dagegen die für fünf Moleküle berechnete Menge des Zinnsalzes, erwärmt 2 Stunden am Dampfbad und fügt dann ein sechstes Molekül des Reduktionsmittels hinzu, so ist nach weiterem Erwärmen in der Dauer von 1 bis 2 Stunden die Reduktion vollständig verlaufen und die Ausbeute an Amin beträgt 90 bis 95 % der theoretischen Menge.

Beim Übergießen des Nitrokörpers mit dem Reduktionsgemisch ist keine Erwärmung wahrzunehmen, dagegen eine deutliche Gelbfärbung, welche wohl einem Zwischenprodukt zuzuschreiben ist. Stellt man dann das Gemisch auf das Dampfbad, so tritt bald starke Gasentwicklung ein. Dabei färbt sich die Mischung vorübergehend rötlich. Hat man nicht genügend Salzsäure angewendet, so bildet sich ein dicker Brei, der sich durch Schütteln nicht bewegen läßt. Es muß dann nachträglich so viel Salzsäure zugesetzt werden, daß man das Gemisch leicht umschwenken kann.

Nach beendigter Reaktion wird das Gemisch mit so viel Wasser übergossen und erwärmt, daß sich eben alles löst. Die entstandene reingelbe Lösung kristallisiert beim Erkalten in schönen ziegelroten Nadeln aus, welche das Zinndoppelsalz des entstandenen Amins sind. Dieses sieht bei beiden Aminen zum Verwechseln ähnlich aus. Diese Kristallisation enthält den allergrößten Teil des entstandenen Reduktionsproduktes. Um daraus das freie Amin zu erhalten, wurde in beiden Fällen in gleicher Weise vorgegangen. Es wurde nämlich das abgesaugte Zinndoppelsalz in Wasser gelöst, wobei eine tief dunkelrote Flüssigkeit erhalten wurde, und diese mit viel überschüssiger Natronlauge versetzt. Dabei fiel die freie Aminbase in gelben Flocken nieder, während das Zinn als Stannat gelöst blieb. Diese Fällung kann dann in zweierlei Weise gereinigt werden. Entweder schüttelt man sie mit Äther, wovon das Amin leicht

Digitized by Google

aufgenommen wird, und kristallisiert den Ätherrückstand aus Salzsäure einmal um oder man saugt die Fällung ab und kristallisiert diese aus Salzsäure um. In letzterem Falle braucht nur das Filtrat der alkalischen Fällung mit Äther ausgeschüttelt zu werden. Mir scheint die letztere Methode einfacher zu sein.

So ließ sich aus dem Nitrokörper vom F. P. 230° ein bei 151° schmelzendes Amin erhalten. Diese primäre Base kristallisiert aus verdünntem Alkohol, worin sie beim Erwärmen leicht löslich ist, in farblosen, äußerst dünnen, durchsichtigen, zerbrechlichen Blättchen von starkem Silberglanz. Zuweilen erhält man makroskopische, wohlausgebildete, rhombische Tafeln. In Äther und absolutem Alkohol ist die Base sehr leicht löslich, und zwar mit gelber Farbe. Sie reagiert weder in wässeriger noch in alkalischer Lösung auf Lackmus. Die Carbylaminreaktion gelingt gleichfalls nicht.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht, und zwar mit blutroter Farbe löslich; schwerer löst es sich in Salzsäure, aber immerhin noch sehr leicht. Es wird durch Einengen der salzsauren Lösungen des Amins in weißen Prismen erhalten, welche bei langsamer Kristallisation sehr groß werden können. Das Salz reagiert in wässeriger Lösung sauer und beginnt beim Erhitzen in der Kapillare bei 215° sich langsam zu zersetzen. Diese Zersetzung ist bei 260° erst teilweise beendigt.

Das bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Amin wird untersucht.

0·1624 *g* Substanz lieferten 21·2 *cm*³ Stickstoff bei 18° C. und 723 *mm* Luftdruck.

0·2015 *g* Substanz lieferten 0·5914 *g* CO_2 und 0·0913 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_8N.NH_2$	Gefunden
C	80·41	80·04
H	5·15	5·03
N	14·43	14·37

Aus dem Nitrokörper vom F. P. 175° wurde eine Aminbase von demselben Schmelzpunkte 175° erhalten. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die gelbe Farbe und die

Digitized by Google

eigentümliche Kristallform aus verdünntem Alkohol. Aus diesem Lösungsmittel erhält man nämlich fiederblattartige Gebilde, die manchmal sehr an Farnblätter erinnern, weil die Fiedern sich wieder verzweigen. Die im Exsikkator getrocknete Substanz wurde verbrannt.

0·1238 *g* lieferten 16·8 cm^3 Stickstoff bei 18° C. und 717 *mm* Luftdruck.
0·2476 *g* lieferten 0·7270 *g* CO_2 und 0·1182 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8N.NH_2$	Gefunden
C..........	80·41	80·09
H..........	5·15	5·30
N..........	14·43	14·80

Das Chlorhydrat dieses Amins löst sich in Wasser ebenfalls mit blutroter Farbe leicht auf, ist aber in verdünnter Salzsäure schwerer löslich als das erste. Es kristallisiert in langen weißen Nadeln von seidenartigem Glanz, die sich in der Kapillare bei 230° zu verfärben beginnen, aber bei 270° erst zum geringen Teile zersetzt sind.

Oxydation des Aminonaphtochinolins vom F. P. 151°.

Als Oxydationsmittel diente eine vierprozentige Chamäleonlösung, das Amin reagiert damit nur bei sehr feiner Verteilung. Um diese zu erreichen, wurden 5 *g* derselben in 1 bis $1^1/_2$ *l* Wasser aufgeschlämmt, mit der für das Sulfat erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure zur Lösung gebracht, mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt und der Überschuß des Alkalis mit Schwefelsäure abgestumpft. Das Amin fällt in dichten Flocken aus und wird in diesem Zustand so rasch von Kaliumpermanganat angegriffen, daß man mit Eis kühlen und das Oxydationsmittel tropfenweise zufließen lassen muß, und zwar unter Anwendung eines kräftigen Rührwerkes, weil sonst der entstandene Braunstein das Amin zu Boden reißt und der Oxydation dadurch entzieht.

Digitized by Google

Unter den beschriebenen Versuchsbedingungen werden vier Atome Sauerstoff bequem in drei Stunden verbraucht, während zwei bis höchstens drei weitere Atome bedeutend langsamer absorbiert werden, durchschnittlich in sechs Stunden. Dann hört bei weiterem Zusatze des Oxydationsmittels jede Einwirkung auf, selbst bei schwachem Erwärmen bleibt die Rotfärbung längere Zeit bestehen.

Nach beendigter Oxydation wird erwärmt, damit der Braunstein feinpulverig wird, letzterer abgesaugt und mit warmem Wasser gewaschen, dann das alkalische Filtrat, welches Ammoniak enthält, stark eingeengt, mit Schwefelsäure neutralisiert, wobei Kohlensäure entweicht, und mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Es fällt dadurch die Hauptmenge des Sulfaltes aus. Das alkoholische Filtrat wird nach dem Vertreiben des Alkohols mit überschüssiger Salzsäure vollständig zur Trockene verdampft. Der Rückstand enthält außer bedeutenden Mengen von braunen Harzen und anorganischen Salzen die Salzsäureverbindung der entstandenen Chinolindicarbonsäure. Um diese Säure zu isolieren, wird der Rückstand mit etwa 50 cm^3 Wasser versetzt, wobei die Salzsäureverbindung dissoziiert und die freie, in kaltem Wasser schwerlösliche Säure, mit Harzen stark verunreinigt, ausfällt. Durch längeres Kochen mit Tierkohle und drei- bis viermaliges Umkristallisieren aus Wasser läßt sie sich aber leicht rein weiß und frei von Harzen erhalten. Sie bildet makroskopische, sternförmig geordnete Prismen oder feine Nadeln, je nachdem sie langsam oder rasch auskristallisiert. In der Kapillare erhitzt, zeigt sich bei 206 bis 207° Zersetzung unter Gasentwicklung und Bildung einer gelblichen Schmelze. In der Eprouvette erhitzt, sublimiert sie fast vollständig unter starker Entwicklung von weißen Nebeln, welche deutlich nach Chinolin riechen und sich an den kalten Stellen in schönen Kristallen niederschlagen. In Alkohol ist die Säure, auch beim Kochen, schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht unzersetzt flüchtig; es läßt sich nämlich Chinolingeruch wahrnehmen, wenn man eine wässerige Lösung der Säure eindampft. Deshalb werden die Mutterlauge mit Salzsäure zur Trockene verdampft, um die letzten Reste des Oxydations-

Digitized by Google

produktes zu gewinnen. Auf diese Weise erhält man aus 5 *g* Aminonaphtochinolin 2 *g* reine Säure, was einer Ausbeute von 33 % der theoretischen Menge entspricht. Aus dem Braunstein läßt sich kein Amin mehr regenerieren. Da trotzdem nicht die theoretisch erforderliche Menge von neun Atomen Sauerstoff bei der Oxydation verbraucht wird, sondern nur sechs bis sieben Atome, so muß ein Teil der Amidoverbindung nicht bis zur Chinolindicarbonsäure oxydiert worden sein. Von derartigen Oxydationsprodukten war jedoch nichts zu isolieren.

0·1854 *g* im Exsikkator getrocknete Säure verloren bei 110° 0·0144 *g* an Gewicht. Bei dieser Temperatur zeigt sich schon schwacher Chinolingeruch.

0·1603 *g* dieser entwässerten Substanz lieferten 0·3580 *g* CO_2 und 0·0446 *g* H_2O.

0·4760 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 110° bereits nach halbstündigem Erhitzen das ganze Kristallwasser, nämlich 0·0352 *g*. Mit dieser entwässerten Partie wurde dann eine Stickstoffbestimmung und eine Elementaranalyse gemacht.

0·1464 *g* Substanz lieferten 8·4 *cm*³ Stickstoff, bei 14° C. und 747 *mm* Luftdruck über Wasser gemessen.

0·1934 *g* Substanz lieferte 0·4298 *g* CO_2 und 0·0580 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet ür $C_{11}H_7NO_4+H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	7·66	7·77	7·40
N	6·45	—	6·60
C	60·83	60.92	60·60
H	3·23	3·09	3·33

Oxydation des Aminonaphtochinolins vom F. P. 175°.

Es wurden dieselben Versuchsbedingungen eingehalten wie bei der vorigen Oxydation. Es entsteht aus diesem Amin dieselbe bereits beschriebene Chinolindicarbonsäure, nur mit dem Unterschiede, daß die Oxydation bedeutend länger dauert, weil entweder das Amin an und für sich schwerer angegriffen

Digitized by Google

wird oder in einer Form vorliegt, in welcher es vom Braunsteinschlamm leicht eingeschlossen wird und deshalb der Einwirkung der Chamäleonlösung Widerstand entgegensetzt. Denn solange sich erst wenig Braunstein gebildet hat, wird die Aminbase leicht angegriffen; es werden nämlich ein bis zwei Atome rasch verbraucht. Bricht man nach dem Verbrauch des dritten Atoms, welches schon bedeutend langsamer absorbiert wird, die Oxydation ab, so läßt sich leicht ein Drittel des Amins aus dem Braunstein unverändert regenerieren, indem man letzteren mit Alkohol auskocht. Setzt man jedoch die Oxydation drei Tage hindurch fort mit Unterbrechungen während der Nachtzeit, so werden schließlich sechs Atome Sauerstoff verbraucht und es läßt sich kein Amin aus dem Braunstein zurückgewinnen. Zieht man das im ersten Falle regenerierte Amin in Rechnung, so sind schätzungsweise die Verhältnisse der Ausbeute zu dem tatsächlich angegriffenen Amin dieselben wie im zweiten Falle, wo die ganze Base oxydiert wird.

Genau bestimmt wurde die Ausbeute an Säure nur im zweiten Falle, also bei der vollständig verlaufenden Oxydation. Sie beträgt nur 20% der theoretisch möglichen Menge. Dieser Unterschied in der Ausbeute gegen die andere Aminbase hängt mit der stärkeren Harzbildung zusammen Diese amorphen Produkte der Oxydation zeigen in einer Beziehung eine auffallende Übereinstimmung mit der α-Phenylpyridindicarbonsäure, nämlich in den Farbenerscheinungen beim Erhitzen. Schon beim Eindampfen der von den anorganischen Salzen befreiten Oxydationsflüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure treten blaue bis violette Färbungen auf. Diese Erscheinung zeigt sich besonders deutlich, wenn man die rohe Säure am Platinblech erhitzt. Dann entsteht eine deutliche Violettfärbung und schließlich werden violette Dämpfe sichtbar. Letztere zeigen sich noch schöner beim Erhitzen der rohen Säure in der Eprouvette. Kristallisiert man diese aber unter Anwendung von Tierkohle mehrmals um, so findet sich keine Spur einer Violettfärbung mehr, sondern man erhält die reinweiße Säure vom F. P. 206°, welche mit jener aus dem Amin vom F. P. 151° erhaltenen in allen Eigenschaften übereinstimmt. Die

Digitized by Google

erwähnte Ähnlichkeit in dem Verhalten beim Erhitzen mit dem von Skraup bei der α-Phenylpyridincarbonsäure beobachteten läßt vermuten, daß die Oxydation zum Teil einen anderen Verlauf nimmt, nämlich an dem inneren Benzolkern angreift wie beim α-Naphtochinolin und daß sich eine Amidophenylpyridindicarbonsäure bildet.

Die isolierte Chinolindicarbonsäure löst sich ebenso wie die aus dem anderen Amin erhaltene schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser und kristallisiert genau so in sternförmig gruppierten Prismen oder Nadeln. Mischt man beide Säuren, so erhält man denselben Schmelzpunkt 206°. Auch kristallisiert eine Lösung durch Impfen mit Kristallen der Säure, welche aus dem anderen Amin erhalten wurde, in wenigen Minuten fast vollständig aus, während sie sonst ziemlich träge, oft erst nach Stunden, auszufallen beginnt.

0·1850 *g* der kristallwasserfreien Säure lieferten 0·3690 *g* CO_2 und 0·0452 *g* H_2O.

0·1660 *g* luftrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0·0144 *g*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_7NO_4.H_2O$	Gefunden
H_2O......	7·66	7·79
C........	60·83	60·63
H........	3·23	3·02

Salze.

Von der neuen Chinolindicarbonsäure wurde die Salzsäureverbindung, das saure Natriumsalz, ein saures und ein neutrales Kupfersalz und ein Nickelsalz dargestellt.

Die Salzsäureverbindung erhält man durch Lösen der Säure in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen. Beim Erkalten fallen große, langgestreckte Prismen der Doppelverbindung aus, welche bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

Digitized by Google

Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser, dissoziiert aber nach kurzem, indem die freie Säure ausfällt.

Das saure Natriumsalz bildet prächtige rhombische Tafeln, welche äußerst dünn und durchsichtig sind. Es ist in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer, aber doch viel leichter löslich als die Säure, in warmem Wasser dagegen ist es sehr leicht löslich. Es beginnt erst bei 260° sich schwach zu zersetzen, schmilzt aber auch bei 300° noch nicht.

0·1130 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0·0202 *g*.
0·0910 *g* des kristallwasserfreien Salzes lieferten 0·0265 *g* Natriumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_6NaNO_4 \cdot 3H_2O$	Gefunden
$3H_2O$.....	18·4	17·9
Na.......	9·62	9·44

0·1612 *g* kristallwasserhaltiges Salz lieferten 7·4 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 726 *mm* Luftdruck.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_6NaNO_4 . 3H_2O$	Gefunden
N........	4·78	5·05

Ein saures Kupfersalz wurde erhalten durch Zusatz von Kupferacetat zu einer heißen, wässerigen Lösung der Säure. Es fällt sofort in blaugrünen, undeutlich ausgebildeten Prismen aus, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Bis 110° fand keine Gewichtsabnahme statt.

0·2856 *g* der erhitzten Substanz lieferten 0.0436 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_{11}H_6NO_4)_2$ Cu	Gefunden
Cu........	12·72	12·17

Digitized by Google

Ein auf gleiche Weise aus freier Säure entstandenes Kupfersalz zeigte unter dem Mikroskop zwar ähnliche, in Sternen geordnete Prismen, aber bei der Analyse Werte für den Gehalt an Kupfer, welche auf ein Gemisch von saurem und neutralem Salz schließen lassen. Es scheint also von der Menge des Kupferacetats abzuhängen, welches Salz sich bildet. Beim Erhitzen auf 130° nahm das Gewicht ab, wurde dann konstant, nahm aber bei 150° noch weiter ab, ohne Zersetzung zu zeigen. Bei längerem Erhitzen trat eine solche jedoch ein, so daß nur eine Kupferbestimmung gemacht werden konnte.

0·2386 *g* der bei 70° getrockneten Substanz lieferten 0·0516 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5CuNO_4 . H_2O$	Gefunden
Cu	21·3	17·18

Ein neutrales Kupfersalz von konstanter Zusammensetzung wurde aber erhalten durch Zusatz von überschüssigem Kupferacetat zu einer verdünnten wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure. Es fällt anfangs amorph aus, geht aber nach einigem Stehen in einheitliche feine Prismen über, welche zu Sternen gruppiert sind. Die Farbe ist ein Hellblau, welches bereits in Lichtgrün übergeht, wenn man das Salz unter 100° trocknet. Es ist in Wasser unlöslich und verliert bei 115 bis 120° ein halbes Molekül Kristallwasser, wobei es stärker grün wird.

0·1094 *g* trockenes Salz verloren 0·0036 *g*.
0·1612 *g* trockenes Salz lieferten 0·0432 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5CuNO_4 + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden
$^1/_2 H_2O$	3·03	3·29
Cu	21·95	21·37

Aus der Säure, welche von dem Amin vom F. P. 175° stammte, wurde dasselbe Kupfersalz erhalten.

Digitized by Google

0·1848 *g* bei 70° getrocknetes Salz verloren bei 110 bis 120° 0·0054 *g* und lieferten 0·0496 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_5CuNO_4+\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
$\frac{1}{2}H_2O$	3·03	2·92
Cu	21·95	21·37

Das Ammoniaksalz der Säure gibt mit Kobaltlösungen keinen Niederschlag, wohl aber mit Nickelsalzen. Man erhält hellgrüne monokline Prismen und rhombische Blättchen. Mit Bleizuckerlösung gibt das Ammoniumsalz einen gallertigen Niederschlag, der beim Erhitzen kristallinisch wird. Mit Silbernitrat entsteht ein wasserunlöslicher amorpher Niederschlag von käsigem Aussehen.

Mit Ferrosulfatlösung entsteht der von Skraup[1] als charakteristisch für Chinolinbenzcarbonsäuren mit einer Carboxylgruppe in α-Stellung bezeichnete blutrote Niederschlag von kristallinischem Aussehen.

[1] Monatshefte für Chemie.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxydul und Quecksilberoxydsulfat

von

Kamillo Brückner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Richard Přibram an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1906.)

Von der Absicht geleitet, die näheren Umstände kennen zu lernen, welche die Reduktion der Sulfate durch Jod kennzeichnen, habe ich verschiedene Sulfate untersucht, konnte jedoch bis jetzt nur zwischen den Sulfaten des Quecksilbers und dem Jod eine intensivere Wechselwirkung feststellen.

Die Reaktion wurde sowohl mit den gepulverten Stoffen allein, als auch bei Gegenwart von Wasser und Alkohol vorgenommen und dabei das Verhalten des Quecksilberoxyduls und des Quecksilberoxydes zu Jod in Rücksicht gezogen.

Die Besprechung dieser Wechselbeziehungen möge zunächst dargelegt werden.

I. Quecksilberoxydul und Jod.

α) Trocken:

Quecksilberoxydul und Jod wurden in einer Reibschale in jenen Mengen zusammengerieben, welche der Gleichung:

$$6Hg_2O + 12J_2 = 11HgJ_2 + HgJ_2O_6$$

entsprechen. Das fein gepulverte Gemisch wurde in einem Reagensrohr gelinde an freier Flamme erhitzt. Das Reaktionsprodukt erwies sich als Quecksilberjodid, welches im heißen Zustand gelb erschien, um dann allmählich die charakteristische

Digitized by Google

rote Farbe anzunehmen. Nach dem Ausziehen des Jodides mit Alkohol hinterblieb weißes Jodat (HgJ_2O_6), das sich in konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung vollständig löste.

Die Anwesenheit des Jodates im Reaktionsprodukt läßt sich daher mit konzentrierter Salzsäure noch einfacher dadurch feststellen, daß diese, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Jodid und Jodat, Jod ausscheidet.

Ich möchte hier nur auf eine Angabe Vauquelin's[1] hinweisen, nach welcher nur Jodid und Sauerstoff bei dieser Reaktion von ihm wahrgenommen werden konnte.

Insofern als das Jodat bei erhöhter Temperatur leicht zersetzt wird, sind Vauquelin's Angaben zu begreifen. Bei vorsichtigem Erhitzen lassen sich jedoch, wie Versuche ergeben, die beiden Zwischenprodukte Jodid und Jodat fassen und nachweisen. In Hinblick auf die Reaktionsprodukte kann man für den Verlauf der Reduktion folgende Gleichungen aufstellen:

$$\text{I. } Hg_2O + J_2 = HgJ_2 + HgO$$
$$\text{II. } HgO + 2J_2 = HgJ_2 + J_2O$$
$$\text{III. } HgO + J_2O = HgJ_2O_2$$
$$\text{IV. } 3HgJ_2O_2 = 2HgJ_2 + Hg(JO_3)_2$$

Man erkennt leicht, daß die Stoffe Jod, Quecksilberoxydul in Quecksilberjodid und Quecksilberoxydjodat und nicht Oxyduljodat übergeführt werden, wie man es allenfalls hätte erwarten können. Die Reaktion ist in dieser Form besonders geeignet, einerseits Jodid, anderseits Jodat darzustellen, da absoluter Alkohol als quantitatives Trennungsmittel benützt werden kann.

β) Bei Gegenwart von Wasser:

Wird das im früher angegebenen Verhältnis dargestellte Gemisch von Jod und Quecksilberoxydul mit Wasser einige Tage in Berührung gelassen, so geht langsam eine Umwandlung nach der Richtung der Jodid- und Jodatbildung vor sich, sie erfolgt aber rascher, wenn ungefähr bis zum Sieden des Wassers erwärmt wird.

---

[1] Vanquelin, Dammer, Handbuch, II, 2. Abt., p. 869.

Digitized by Google

γ) Alkohol bewirkt zwar auch diese Reaktion, jedoch nur in sehr langsam fortschreitender Weise.

Um die vermittelnde Rolle des Wassers zu begreifen, könnte man sich vorstellen, das Jod trete zuerst mit diesem in Wechselwirkung, wobei Jodwasserstoff und Sauerstoff gebildet werden. Während der Sauerstoff für die Oxydation des Jods und des Oxyduls okkupiert wird, wird der gleichzeitig auftretende Jodwasserstoff vom Quecksilberoxyd gebunden, da sonst Jodausscheidung erfolgen mußte und der einseitige Verlauf nach der Richtung der Jodatbildung unmöglich wäre.

II. Quecksilberoxyd und Jod.

α) Trocken:

Quecksilberoxyd und Jod miteinander in jenen Mengen vermischt, welche der Gleichung:

$$6\,HgO + 12\,J = 5\,HgJ_2 + HgJ_2O_6$$

entsprechen, und mit Vorsicht erhitzt, liefern Jodid und Jodat.

β) Die Gegenwart von Wasser bewirkt schon in der Kälte dieselbe Reaktion.[1]

γ) Bei Gegenwart von Alkohol tritt erst nach einigen Tagen unter Aldehydbildung eine merkliche Veränderung des Systems Quecksilberoxyd und Jod ein.

Die Gleichungen:

$$\begin{aligned} &\text{I.} & HgO + J_2 &= HgJ_2 + O \\ &\text{II.} & J_2 + O &= J_2O \\ &\text{III.} & HgO + J_2O &= HgJ_2O_2 \\ &\text{IV.} & 3\,HgJ_2O_2 &= 2\,HgJ_2 + Hg(JO_3)_2 \end{aligned}$$

werden wohl auch in diesem Falle zur Erklärung des Vorganges dienen können, wiewohl nicht außer acht zu lassen ist,

[1] Rammelsberg, Pogg., Ann., *48, 183.* Lippmann, Ber. 1874, 2, p. 1776, hat die Vermutung ausgesprochen, daß unter diesen Verhältnissen das Quecksilbersalz einer von der Jodsäure verschiedenen Säure entsteht. Seine Voraussetzung scheint aber nicht bestätigt worden zu sein, wenigstens habe ich die von ihm in Aussicht gestellte weitere Mitteilung nicht auffinden können.


Digitized by Google

daß durch eine eventuelle Wechselwirkung des Jods mit dem Alkohol eine Beschleunigung des Vorganges zu stande kommen kann.

III. Quecksilberoxydulsulfat und Jod.

α) Trocken:

Wird Quecksilberoxydulsulfat mit Jod im feingepulverten Zustande innig gemischt und hernach erhitzt, so erhält man einen gelblichweißen, harten, kristallinischen Körper, der auch nach längerer Zeit seine Farbe nicht ändert. In Berührung mit Wasser zersetzt er sich sofort, indem Quecksilberjodid abgeschieden wird und Quecksilberoxydsulfat in Lösung geht, in der sich daher auch freie Schwefelsäure, aus dem Reaktionsprodukte stammend, vorfinden muß.

Neben dem ausgeschiedenen Quecksilberjodid findet sich noch unzersetztes Oxydulsulfat; Jodat ist nicht nachzuweisen. Der Umstand, daß das Reaktionsprodukt beim Verreiben bis zur äußersten Feinheit seine Farbe nicht ändert, läßt den Schluß zu, daß das Jodid nicht frei, sondern in irgend einer Form gebunden im Reaktionsprodukte vorkommt. Man kann sich nun vorstellen, daß Quecksilberjodid mit Quecksilbersulfat, das als zweiter Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes aufzufinden ist, eine Kombination bildet, die die Eigenschaft hat, sich mit Wasser in die Komponenten Quecksilberjodid einerseits und Quecksilberoxydsulfat anderseits zu zersetzen. Eine solche Kombination wird von Riegel[1] und Souville[2] angegeben und sie stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Körper überein, der sich bei dieser Reaktion bildet. Er ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich, wird von Alkohol nicht angegriffen und von Wasser in der geschilderten Weise zerlegt.

Demgemäß ist die Reaktion so aufzufassen, als wenn Quecksilberoxydulsulfat einen Teil seines Quecksilbers an Jod abgegeben und das entstehende Jodid mit dem gleichzeitig vorhandenen Sulfat die Kombination $HgJ_2 \cdot HgSO_4$ gebildet hätte.

---

[1] Riegel, Jahrb. pr. Pharm., *11, 396*; siehe auch Dammer, Handb. d. anorg. Chemie, II_2, p. 893, und Gmelin-Kraut, Handb. d. Chemie, III, p. 777.

[2] Souville, J. Pharm., *26, 474*; siehe auch Dammer, Handb. d. anorg. Chemie, II_2, p. 893, und Gmelin-Kraut, Handb. d. Chemie, III, p. 777.

Digitized by Google

Wenn man bedenkt, daß Merkurosulfat bei erhöhter Temperatur die Tendenz hat, unter Quecksilberabscheidung in Merkurisulfat überzugehen, so wird man es begreiflich finden, warum dasselbe unter pyrogenen Verhältnissen ganz anders wirkt als bei Gegenwart von Wasser.[1]

β) Bei Gegenwart von Wasser:

Jod und Quecksilberoxydulsulfat wurden in feingepulvertem Zustande miteinander vereinigt und hierauf Wasser hinzugefügt. Im Moment, wo das Gemenge mit dem Wasser in Berührung kam, wurde es schön rot — es hatte sich Quecksilberjodid gebildet. Ein Tropfen Salzsäure orientierte aber auch darüber, daß Quecksilberjodat vorhanden war. Im wässerigen Auszug fand man neben Quecksilber im einwertigen und zweiwertigen Zustande Schwefelsäure und Jod in Form von Jodid.[2]

Die Isolierung der Stoffe Jodid und Jodat, welche im Rückstande vorhanden sind, kann, nachdem mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der Schwefelsäure nachgewaschen wird, mit absolutem Alkohol durchgeführt werden. Das Jodid wird gelöst und das Jodat bleibt als weißes Pulver zurück, das sich ebenfalls sehr leicht unter Chlorentwicklung in konzentrierter Salzsäure löst.

Der Grund, daß das Wasser eine so beschleunigende Wirkung auf die Auslösung des Vorganges, und zwar speziell nach der Seite der Jodid- und Jodatbildung hin, zuwege bringt, wird wohl in dem Umstande zu suchen sein, daß einerseits die Stoffe im Wasser nicht ganz unlöslich sind, und anderseits muß die Hydrolyse als eine der Hauptbedingungen bezeichnet werden. Nur ist es dagegen nicht recht verständlich, daß der Prozeß in derselben Weise auch bei Gegenwart von 96 % Alkohol, wenn auch nicht so momentan, so doch nach derselben Richtung, verläuft.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Jodid und Jodat im Reaktionsprodukte läßt aber keinen anderen Schluß zu als

---

[1] Siehe p. 346.

[2] Ditte, Comptes rendus, Bd. 140, Heft 18, p. 1162.



den, daß das Jod mit dem dem Oxydulsulfat zu Grunde liegenden Basenoxyde in Wechselwirkung getreten sein mußte, weil nur aus dieser Beziehung die erwähnten Reaktionsprodukte hervorgegangen sein konnten. Dies kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\text{I. } Hg_2O\cdot SO_3+H_2O = Hg_2O+H_2O\cdot SO_3$$
$$\text{II. } Hg_2O+J_2 = HgJ_2+HgO$$
$$\text{III. } J_2+HgO = HgJ_2+O$$
$$\text{IV. } J_2+O = J_2O$$
$$\text{V. } HgO+J_2O = HgJ_2O_2$$
$$\text{VI. } 3\,HgJ_2O_2 = 2\,HgJ_2+Hg(JO_3)_2$$

Das abweichende Verhalten des Oxydulsulfates zu Jod beim Erwärmen im trockenen Zustande und dann bei Gegenwart von Wasser in der Kälte wird wohl darin seine Erklärung finden, daß die bei erhöhter Temperatur in Funktion tretende pyrogene Zersetzlichkeit des Oxydulsulfates dann wegfällt, wenn bei niederen Temperaturen in Gegenwart von Wasser operiert wurde.

γ) Die Gegenwart von Alkohol begünstigt die Umsetzung von Jod und Quecksilberoxydulsulfat in dem Sinne, daß ebenfalls Jodid und Jodat entsteht. Gleichzeitig wird vom Jodat der Alkohol zu Aldehyd oxydiert. Es wäre daher vielleicht zu erwähnen, daß in dem Maße, als der Aldehydgehalt des Reaktionsproduktes zunimmt, der Jodatgehalt fällt und daß das Schwefeltrioxyd des Sulfates sich im Alkohol, respektive Aldehyd ansammelt und dort nachzuweisen ist.

Es lassen sich hier keine großen Abweichungen von jenem Falle konstatieren, in welchem das Wasser die beschleunigende Wirkung ausübt.

IV. Quecksilberoxydsulfat und Jod.

α) Trocken:

In diesem Zustande wirken die Stoffe Quecksilberoxydsulfat und Jod, selbst fein gepulvert und innig miteinander gemengt, auch bei erhöhter Temperatur nur in geringem Maße aufeinander ein und auch da ist die Wirkung wohl nur

Digitized by Google

auf die Zersetzlichkeit des Sulfates zurückzuführen, wobei Oxydulsulfat als eine Zersetzungskomponente auftritt und man es deshalb mit dem früher geschilderten Fall, Quecksilberoxydulsulfat und Jod, zu tun hat.

β) Interessanter stellen sich jedoch die Verhältnisse, wenn Quecksilberoxydsulfat und Jod bei Gegenwart von Wasser zur Wirkung kommen.

Es ist dabei nicht gleichgültig, in welcher Weise man die Stoffe aufeinander einwirken läßt; und demzufolge will ich im folgenden die drei möglichen Abänderungen der Versuchsbedingungen besprechen:

I. Es wurde auf Quecksilberoxydsulfat Wasser geschichtet; es bildete sich gelbes basisches Quecksilbersulfat. Nachdem die Veränderung mit dem Sulfat vollständig vor sich gegangen war, wurden Jodkristalle eingebracht. Sie verschwanden bereits nach einem Tag und man konnte an ihrer Stelle genau Quecksilberjodid unterscheiden. Nach weiteren zwei Tagen war auch das Quecksilberjodid nicht mehr sichtbar und die ganze Masse nahm, wenn genügend Jod eingefügt wurde, eine durchaus weiße Farbe an. Diese Substanz zersetzte sich mit Wasser unter Rosafärbung (Jodid). Die Zersetzung scheint jedoch komplizierter Natur zu sein und soll in einer Abhandlung, die speziell diesen Körper zum Gegenstande haben wird, näher erörtert werden. Derselbe gab mit Salzsäure Jodausscheidung, die auf die gleichzeitige Anwesenheit von Jodid und Jodat hinweist. Jodid und Jodat konnten zum oberwähnten Körper nicht zusammengetreten sein, weil sie, unter anderen Umständen ebenfalls gleichzeitig auftretend, keine dementsprechende Beziehung zueinander aufwiesen.

Hingegen zeigte sich, daß Quecksilberjodid und Quecksilbersulfat, bei Gegenwart von wenig Wasser innig miteinander verrieben, einen weißen Körper liefern.

Ditte[1] veröffentlichte Daten über das Verhalten von Quecksilberjodid zu Quecksilberoxydsulfat in Berührung mit schwefelsäurehaltigem Wasser. Er erhielt Kombinationen von

---

[1] Ditte, Comptes rendus, Bd. 140, Heft 18, p. 1162.


Digitized by Google

Quecksilberjodid mit neutralem, respektive basischem Quecksilbersulfat, welche weiße oder rötliche Körper bilden, deren Zusammensetzung von der jeweiligen Konzentration der zur Wirkung gebrachten Stoffe: Quecksilbersulfat, Quecksilberjodid und Schwefelsäure abhängt und die sich in Berührung mit reinem Wasser zersetzen. Dabei hatte er die entsprechende Schwefelsäurelösung stets mit Quecksilberoxydsulfat abgesättigt und sodann mit Quecksilberjodid in Berührung gebracht.

Folgende Tabelle möge dies verdeutlichen:

Für	100 *g*	H_2O	und	70 *g*	H_2SO_4	entsteht	$HgJ_2 \cdot 4(HgO \cdot SO_3)$
»	»	»	»	60	»	»	$HgJ_2 \cdot (3HgO \cdot 2SO_3)$
»	»	»	»	40	»	»	$HgJ_2 \cdot 2(3HgO \cdot 2SO_3)$
»	»	»	»	20	»	»	$2HgJ_2 \cdot 3(3HgO \cdot 2SO_3)$
»	»	»	»	10	»	»	$HgJ_2(3HgO \cdot 2SO_3)$
»	»	»	»	7	»	»	kein Produkt.

Diesen Angaben gemäß sollte man bei Berührung von schwefelsäurefreiem Wasser mit einem molekularen Gemenge von Quecksilberjodid und Quecksilberoxydsulfat keine Wirkung erwarten. Wählt man jedoch die Versuchsbedingungen so, daß immer eine ausreichende Menge von Quecksilbersulfat vorhanden ist, was ja bei den Ditte'schen Versuchen nicht zutrifft — nachdem er nur die jeweilig lösliche Menge von Quecksilbersulfat zur Reaktion brachte — so ist vorauszusehen, daß die Reaktion dennoch im Sinne der oberwähnten Kombinationsbildung verlaufen werde. Denn in jedem Falle wird die für den Prozeß nötige Menge Schwefelsäure durch die Hydrolyse des Quecksilbersulfates geliefert.

Das restliche Quecksilbersulfat kann sich nun, sei es entweder mit schon vorhandenem oder aus der Reaktion von Jod mit dem durch Hydrolyse disponibel gemachten Quecksilberoxyd entstandenen Quecksilberjodid, zu den vorher angeführten Kombinationen von wechselnder stöchiometrischer Zusammensetzung verbinden. Durch die Erfahrung wurde die Erwartung auch vollkommen bestätigt.

Bis zu dem Punkte, wo die Einwirkung des Jodides auf das noch rückständige Sulfat zu stande kommt, verläuft die

Digitized by Google

Reaktion in analoger Weise wie bei Quecksilberoxydulsulfat, Jod und Wasser.

II. Das fein gepulverte Gemisch von Sulfat und Jod wurde mit wenig Wasser versetzt. Es erstarrte die ganze Masse zu einem weißen Körper von der oberwähnten qualitativen Zusammensetzung.

III. Das fein gepulverte Gemisch von Quecksilbersulfat und Jod wurde mit viel Wasser versetzt. Es traten dieselben Reaktionsprodukte auf, nur war der Verlauf dem ähnlich, der in I. geschildert wurde. Die Anwesenheit von Jodid und Jodat ist leicht durch einen Tropfen Salzsäure zu konstatieren, da die weiße Masse dabei sofort eine schwarze Farbe annimmt, es scheidet sich Jod ab.

γ) Bei Gegenwart von Alkohol verlauft die Reaktion insofern einfacher, als es nicht zur Wechselwirkung des entstandenen Jodids mit dem übrigen Sulfat kommt und neben Jodid und Jodat nur Schwefeltrioxyd im Alkohol nachzuweisen ist. Auch hier wurde sekundär der Alkohol zu Aldehyd oxydiert.

Digitized by Google

Digitized by Google

Eine Atomgewichtsbestimmung des Kupfers

von

Dr. **Ernst Murmann** in Pilsen.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Wie bereits kurz mitgeteilt,[1] gelingt es durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen von metallischem Kupfer in dünnen, durchlöcherten Blättchen unter Durchleiten von Luft, dasselbe vollständig in Oxyd überzuführen, so daß sich hiedurch leicht das Verhältnis Cu : O ergibt. Leider hat sich aber aus bisher unbekannten Gründen keine größere Genauigkeit für das Atomgewicht als bisher erreichen lassen, wie man wohl bei einem so einfachen Versuch erwarten durfte.

Das als Ausgangsmaterial dienende reine Kupfer habe ich dadurch erhalten, daß ich von Silber befreiten, gereinigten Kupfervitriol mit Ammoniak im Überschuß versetzte, filtrierte, kristallisieren ließ und die Lösung der Kristalle mit wenig Salpetersäure versetzt, fraktioniert in einer Platinschale elektrolysierte. Die mittlere Partie diente zu den Bestimmungen. Das so erhaltene Kupfer war, wie in meiner früheren Mitteilung angegeben, so rein, daß auch durch die von Dr. E. Haschek ausgeführte spektrophotographische Untersuchung höchstens nur eine Spur Calcium nachzuweisen war. Das in schwach geölter Schale ausgeschiedene dünne Metallblatt wurde abgelöst, mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich wieder mit Wasser gewaschen und bei 100° kurze Zeit getrocknet. Bei längerem Trocknen verfärbt es sich leicht. Es enthält aber immer noch flüchtige Körper, vermutlich eingeschlossene Mutterlauge. Denn

[1] Akademischer Anzeiger, 1897, Nr. 6.

Digitized by Google

beim Glühen im Wasserstoffstrome tritt immer ein geringer Gewichtsverlust ein. Zur Anstellung der Versuche wurden die zerschnittenen und zerstochenen Metallblättchen in den gewogenen Tiegel gefüllt, zuerst etwas an der Luft und dann im Wasserstoffstrome mehrmals ausgeglüht, um den richtigen Durchschnitt für das Gewicht zu finden.

Da sich zeigte, daß die heiße Bunsenflamme bei tagelanger Einwirkung das Gewicht eines Porzellantiegels etwas veränderte, so habe ich diesen in einen zweiten von gleicher Größe hineingestellt. Dadurch ist die Gewichtsveränderung des Tiegels als Fehlerquelle, wenigstens was seine äußere Fläche betrifft, nahezu vollkommen ausgeschlossen. Auf der inneren Fläche aber zeigte sich häufig ein minimaler Anflug von Kupfer an jenen Stellen, an denen es mit dem Porzellan in Berührung war. Obgleich der Anflug nur einen geringen Bruchteil eines Milligrammes beträgt, so verändert sich doch das Resultat dadurch schon in den Hunderteln. Wird das Kupfer vorher in einem anderen Tiegel im Wasserstoffstrom erhitzt und darauf in den gewogenen übergefüllt, so ist es besser. Minimale Spuren von Chlor scheinen die Ursache dieser Erscheinung zu sein. Aber auch zu starkes Erhitzen bewirkt die Aufnahme von Kupfer durch den Tiegel.

Das Atomgewicht des Kupfers ist immer auf O = 16 bezogen.

Versuch I.

Gewicht des geglühten Tiegels (Mittel) ..	12·1594	
Gewicht des geglühten Tiegels + reduziertes Kupfer im Mittel	13·2955	
Gewicht des Kupfers	1·1361	} = **1·1362$_5$**
Korrektur für den lufterfüllten Raum *C*..	0·00015	
Im Luftstrom oxydiert nach mehreren Tagen	13·5796	
	13·5798	
	13·5799	
Im Sauerstoffstrom geglüht (je 2 Stunden)	13·5799	
	13·5799	

Digitized by Google

Wieder im Luftstrom geglüht (1 Stunde) . .	13·5799		
In eine weite Röhre samt dem Tiegel eingelegt und während des Glühens die Luft ausgepumpt	13·5800		
Wieder im Luftstrom ausgeglüht	13·5799		
Im Mittel	13·5799		
Tiegel	12·1594		
Kupferoxyd . .	1·4205	$\}$	$= \mathbf{1 \cdot 4207_6}$
C	0·00026		
Sauerstoff			$\mathbf{0 \cdot 2845_1}$

Resultat:

$$\mathrm{Cu : O} = 1 \cdot 1362_5 : 0 \cdot 2845_1$$
$$\mathrm{Cu} = \mathbf{63 \cdot 899}.$$

Reduktion:

Tiegel + Kupfer	13·2963		
	13·2966		
	13·2963		
	13·2964		
Mittel	13·2964		
Tiegel	12·1594		
	1·1370	$\}$	$= \mathbf{1 \cdot 1371_5}$
C	$0 \cdot 0001_5$		
Kupferoxyd + *C*, wie oben . .			$1 \cdot 4207_6$
Sauerstoff			$0 \cdot 2836_1$

Resultat:

$$\mathrm{Cu : O} = 1 \cdot 1371_5 : 0 \cdot 2836_1$$
$$\mathrm{Cu} = \mathbf{64 \cdot 153}.$$

Der Tiegel hatte aber sein Gewicht, hauptsächlich durch das lange Glühen bei der Oxydation, verändert und wog nun 12·1616 *g*. Daher ist es besser, sowohl bei der Oxydation als auch bei der Reduktion dieses Gewicht anzuwenden. Demnach ergibt sich:

Digitized by Google

Tiegel + Kupferoxyd	13·5799	
Tiegel	12·1616	
Kupferoxyd ...	1·4183	$= 1·4185_6$
C	$0·0002_6$	
Tiegel + Kupfer	13·2964	
Tiegel	12·1616	
	1·1348	$= 1·1349_5$
C	$0·0001_5$	
O		$0·2836_1$

Resultat:

$$Cu : O = 1·1349_5 : 0·2836_1$$

$$Cu = 64·029.$$

Versuch II.

Oxydation:

Gewicht des Tiegels allein	10·6105	
	10·6103	
Im Mittel	10·6104	
Gewicht des Tiegels + Kupfer, im Wasserstoffstrom erhitzt	13·2533	
	13·2536	
	13·2534	
	13·2534	
	13·2535	
	13·2534	
Im Mittel	13·2534	
Kupfer allein ...	2·6430	$= 2·6433_8$
C	$0·0003_8$	
Im Luftstrom mehrere Tage erhitzt	13·9184	
	13·9185	
	13·9185	
	13·9185	
Im Mittel	13·9185	

Digitized by Google

a) Kupferoxyd	$2\cdot3081$	$\Big\} = \mathbf{3\cdot3087_8}$
C.............	$0\cdot0006_8$	
O.............		$0\cdot6654_0$

Resultat:

$$\mathrm{Cu:O} = 2\cdot6433_8 : 0\cdot6654_0$$
$$\mathrm{Cu} = \mathbf{63\cdot560}.$$

Im Luftstrom ausgepumpt.......	$13\cdot9185$
Nochmals geglüht	$13\cdot9186$
	$13\cdot9186$
Im Mittel.......	$13\cdot9186$

b) Kupferoxyd	$3\cdot3083$	$\Big\} = \mathbf{3\cdot3088_8}$
C.............	$0\cdot0006_8$	
O.............		$0\cdot6655_0$

Resultat:

$$\mathrm{Cu:O} = 2\cdot6433_8 : 0\cdot6655_0$$
$$\mathrm{Cu} = \mathbf{63\cdot551}.$$

Reduktion:

Zu *a)* Tiegel + Kupfer	$13\cdot2538$
	$13\cdot2538$
Mittel	$13\cdot2538$

Reduziertes Kupfer allein..	$2\cdot6434$	$\Big\} = \mathbf{2\cdot6437_8}$
C.............	$0\cdot0003_8$	
O.............		$0\cdot6650_0$

Resultat:

$$\mathrm{Cu:O} = 2\cdot6437_8 : 0\cdot6650_0$$
$$\mathrm{Cu} = \mathbf{63\cdot609}.$$

Zu *b)* Kupferoxyd	$3\cdot3082$	$\Big\} = \mathbf{3\cdot3088_8}$
C.............	$0\cdot0006_8$	
Reduziertes Kupfer	$2\cdot6434$	$\Big\} = \mathbf{2\cdot6437_8}$
C.............	$0\cdot0003_8$	
O.............		$0\cdot6651_0$

Digitized by Google

Resultat:

$$Cu : O = 2\cdot6337_8 : 0\cdot6651_0$$
$$Cu = 63\cdot599.$$

Der Tiegel wog nach Beendigung der Versuche .... 10·6100
und zeigte einen ganz schwachen Anflug von Kupfer.

b) Tiegel+Kupferoxyd	13·9186		
	3·3086	} =	$3\cdot3092_3$
C	$0\cdot0006_8$		
Tiegel+Kupfer	13·2538		
Tiegel	10·6100		
	2·6438	} =	$2\cdot6441_8$
C	$0\cdot0003_3$		
O			$0\cdot6651_0$

Resultat

$$Cu : O = 2\cdot6441_8 : 0\cdot6651_0$$
$$Cu = 63\cdot609.$$

Der Tiegel zeigte nach dem Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure und nochmaligem Glühen ein Gewicht von 10·6097 *g*. Diese Gewichtsdifferenz kommt aber gewiß nur zum Teil auf Rechnung des angelegten Kupfers. Mit dieser Zahl ergibt sich:

Tiegel+Kupfer	13·2538		
Tiegel	10·6097		
	2·6441	} =	$2\cdot6444_3$
C	$0\cdot0003_3$		
Tiegel+Kupferoxyd *b)*	13·9186	} =	$3\cdot3092_3$
C	0·00063		
O			0·66480

Resultat:

$$Cu : O = 2\cdot6444_3 : 0\cdot6648_0$$
$$Cu = 63\cdot644.$$

Digitized by Google

Versuch III.

Tiegel	12·9362
	12·9362
Im Mittel	12·9362
Tiegel + Kupfer	14·0148
Kupfer allein	1·0786
C	$0·0001_4$

Kupfer allein + *C* $= \mathbf{1·0787_4}$

Oxydation:

Tiegel + Kupferoxyd	14·2864
	14·2864
Im Mittel	14·2864
Kupferoxyd	1·3502
C	$0·0002_5$
O	$0·2717_1$

Kupferoxyd + *C* $= \mathbf{1·3504_5}$

Resultat:

$$\mathrm{Cu:O} = 1·0787_4 : 0·2717_1$$

$$\mathrm{Cu} = \mathbf{63·523}.$$

Hier fehlt aber die Kontrolle durch das Zurückwägen des Tiegels am Ende des Versuches.

Versuch IV.

Reduktion:

Zuerst wurde reines Kupferoxyd durch Glühen von Kupfer im Luftstrome hergestellt, zerrieben, in einen gewogenen Tiegel gefüllt und bis zur Gewichtskonstanz im Luftstrom erhitzt.

Tiegel im Mittel	11·8758
Tiegel + Kupferoxyd im Mittel	18·2881
Kupferoxyd	6·4123
C	0·0012

Kupferoxyd + *C* $= \mathbf{6·4135}$

Digitized by Google

Tiegel+Kupfer	17·0000	
Reduziertes Kupfer allein	5·1242	$\}$ = **5·1248$_9$**
C	0·00069	
O		1·2886$_1$

Resultat:

$$\text{Cu} : \text{O} = 5\cdot1248_9 : 1\cdot2886_1$$

$$\text{Cu} = \mathbf{63\cdot633}.$$

Versuch V.

Reduktion, ebenso ausgeführt.

Tiegel im Mittel	11·8764	
Tiegel+Kupferoxyd	16·0490	
	16·0488	
Im Mittel	16·0489	
Kupferoxyd allein	4·1725	$\}$ = **4·1731$_5$**
C	0·0006$_5$	
Reduziert	15·2110	
	15·2112	
	15·2111	
Im Mittel	15·2111	
Kupfer allein	3·3347	$\}$ = **3·3351$_5$**
C	0·0004$_5$	
O		0·8380$_0$

Resultat:

$$\text{Cu} : \text{O} = 3\cdot3351_5 : 0\cdot8380_0$$

$$\text{Cu} = \mathbf{63\cdot678}.$$

Die Resultate stimmen also nur wenig überein. Die Gründe können verschiedener Art sein. So kann das reduzierte Kupfer Wasserstoff einschließen. Aber ich konnte keine wägbare Menge darinnen nachweisen. Vielleicht auch Stickstoff. Aber das Erhitzen und Auspumpen ergab kein anderes Gewicht. Ähnlich war es beim gewonnenen Kupferoxyd. Ferner sind allgemein die bei der Oxydation gewonnenen Werte niedriger

Digitized by Google

wie die bei der Reduktion gewonnenen, was auf einen eigentümlichen Fehler hindeutet. Eine ungenügende Oxydation kann daran nicht schuld sein, da diese beide Gruppen von Zahlen erhöhen würde. Auch die spurenweise Bildung von Kupfersulfür (durch aus dem Leuchtgas stammenden Schwefel) oder die als möglich angenommene Bildung von Kupfernitrat, das dann stickstoffhältiges Kupferoxyd zurücklassen würde, kann keine passende Erklärung abgeben.

Andrerseits lassen sich die Fehler doch nicht mehr als bloße Versuchsfehler deuten.

Die wahrscheinlichste Erklärung scheint mir zu sein, daß das Kupfer, welches nach der Reduktion äußerst porös ist, beim Erkalten und Wägen Luft aufnimmt; demgemäß wird das Atomgewicht zu hoch. Damit stimmt überein, daß die durch Reduktion gewonnenen Werte höher sind. Andrerseits ist auch das Kupferoxyd keineswegs dicht, kann also auch Luft absorbieren. Das verwendete elektrolytische Kupfer ist gleichfalls etwas porös, da es ja ohne mechanische Verdichtung gewonnen wurde. Je nach der Dichte beider Körper verändert sich dann das Resultat und man darf nur dann hoffen, ein gleichmäßiges Resultat zu erhalten, wenn alle Wägungen im Vakuum vorgenommen wurden, nachdem durch Erhitzung (mittels Elektrizität) die absorbierten Gase ausgetrieben worden sind. Auch würde sich dazu ein Gefäß aus geschmolzenem Quarz empfehlen. Zu diesen Versuchen fehlen mir aber die Mittel.

Bei dieser Gelegenheit will ich darauf hinweisen, daß bei der Bestimmung von Atomgewichten auf die Veränderung des Gewichtes der Körper durch absorbierte Luft viel zu wenig Rücksicht genommen wird, obgleich die Genauigkeit der Resultate davon sehr beeinflußt werden kann. Nur jene Werte dürften Anspruch auf größere Genauigkeit besitzen, bei denen die Wägungen ausnahmslos im Vakuum vorgenommen wurden, nachdem der zu wägende Körper, ohne daß Luft dazutreten konnte, erhitzt worden war.

Unter der Annahme nun, daß sich das Gewicht des Kupfers merkbar ändern könnte, je nachdem es in ziemlich dichtem oder in reduziertem porösen Zustande sich befindet (dafür spricht insbesondere Versuch II), sind in folgendem die Ver-

Digitized by Google

suche zusammengestellt und, da auch die Gewichte des Kupferoxyds unter Berücksichtigung der Gewichtsveränderung der Tiegel angenommen sind, so dürften die erhaltenen Zahlen jeweils die genauesten sein.

Zu Versuch I:

Korrigiertes Gewicht des Kupfers am Anfange des Versuches	$1 \cdot 1362_5$
Korrigiertes Gewicht des Kupferoxyds	$1 \cdot 4185_6$
	$0 \cdot 28231$

$$Cu : O = 1 \cdot 1362_5 : 0 \cdot 2823_1$$
$$Cu = \mathbf{64 \cdot 397}.$$

Zu Versuch II:

Korrigiertes Gewicht des Kupfers am Anfange des Versuches	$2 \cdot 6433_3$
Korrigiertes Gewicht des Kupferoxyds	$3 \cdot 3092_3$
	$0 \cdot 66590$

$$Cu : O = 0 \cdot 6433_3 : 0 \cdot 66590$$
$$Cu = \mathbf{63 \cdot 513}.$$

Zum Schlusse seien noch die gewonnenen Resultate übersichtlich zusammengestellt, eingeteilt in die Gruppen der durch Oxydation und Reduktion gewonnenen Werte. Die eingeklammerten Zahlen sind die aus verschiedenen Gründen, wie wegen zu geringen Materials oder wegen Porosität desselben, von vornherein mir unsicher erscheinenden.

	Kupfergewicht	Oxydation	Reduktion
Versuch I....	1·13625	(63·899)	(64·153)
		(64·397)	(64·029)
Versuch II....	$2 \cdot 6433_3$	63·560	(63·609)
		63·551	(63·599)
		63·513	(63·609)
			(63·644)
Versuch III....	$1 \cdot 0787_4$	(63·523)	—
Versuch IV....	5·1242	—	(63·633)
Versuch V....	$3 \cdot 3351_5$	—	(63·678)

Digitized by Google

Der wahrscheinliche Wert liegt demnach zwischen 63·513 und 63·560, da alle durch Reduktion erhaltenen Werte wohl besser auszuschalten sind, und darunter ist wieder die Zahl 63·513 die verläßlichste. Man wird demnach etwa die Zahl 63·53 als Resultat anzusehen haben, welche mindestens mit einem Fehler von ±0·03 behaftet sein kann.

Genauere Zahlen sind nur von weiteren, mit größeren Mitteln ausgeführten Versuchen zu erwarten, immerhin ist bemerkenswert, daß Richards[1] mit Hilfe anderer gut bekannter Atomgewichte einen etwas höheren Wert, nämlich 63·604 erhalten hat, der meinen durch Reduktion gewonnenen Werten entspricht.

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, Ref. 31, 596.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. IV. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Über Chinolinsäureester

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. März 1906.)

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid wurde von mir ein saurer Ester der Chinolinsäure erhalten, dessen Struktur durch Überführen desselben in α-Amidonikotinsäure mit Sicherheit erkannt werden konnte.[1] Der Reaktionsverlauf erfolgt also hauptsächlich nach der Gleichung:

$$C_5H_3N{<}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}{>}O + CH_3OH = C_5H_3N{<}\begin{matrix}COOH\\COOCH_3\end{matrix}.$$

Mein Bestreben war damals danach gerichtet, aus dem Reaktionsprodukt auch den isomeren β-Ester zu gewinnen, da nach den bisherigen Versuchen über die Einwirkung von Alkoholen auf Anhydride unsymmetrischer Dicarbonsäuren das gleichzeitige Entstehen des isomeren Esters zu erwarten war. Nach den Wegscheider'schen Esterifizierungsregeln[2] verläuft diese Reaktion hauptsächlichst in dem Sinne, daß die stärkere Carboxylgruppe esterifiziert wird, daneben entsteht auch der

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 766 (1899); *21*, 957 (1900).

[2] Monatshefte für Chemie, *18*, 629 (1897).

Digitized by Google

isomere Ester, oft jedoch nur in ganz geringen Mengen. Letzterem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, daß der Chinolinsäure-β-Ester seinerzeit nicht gefunden werden konnte.

Kürzlich habe ich die Untersuchung über diesen Gegenstand wieder aufgenommen; es gelang mir, den gesuchten Ester aus dem Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf Chinolinsäureanhydrid zu isolieren. Die Reaktion verläuft demnach auch in dem Sinne:

$$C_5H_3N\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + CH_3OH = C_5H_3N\left\langle\begin{matrix}COOCH_3\\COOH\end{matrix}\right.$$

Die Ausbeute ist, wie zu erwarten war, sehr gering, aus 10 *g* Chinolinsäure konnten auf die nachstehend beschriebene Weise bloß 0·5 *g* des β-Esters gewonnen werden.

Chinolinsäureanhydrid, bei 100° getrocknet, wird mit einem größeren Überschuß von Methylalkohol übergossen, nach erfolgter Lösung des Anhydrids der überschüssige Alkohol abdestilliert und der Rückstand in wenig Wasser gelöst; beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich die Hauptmenge des α-Esters in Form farbloser Nadeln aus. Die Mutterlauge enthält β-Ester neben etwas α-Ester in Lösung.[1] Zur Gewinnung des ersteren wird eingedampft und der Rückstand zur Kristallisation gebracht, was durch Impfen mit geringen Mengen β-Ester leicht gelingt; hat man diesen nicht zur Verfügung, dauert es sehr lange, ehe Kristallisation eintritt.

Die Kristallmasse wird mit Äther oder Chloroform in der Kälte extrahiert und der Extrakt nach Abdestillieren des Lösungsmittels in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten des Benzols kristallisiert zuerst der β-Ester in farblosen, wasserhellen Platten, die zu warzenförmigen Aggregaten angeordnet sind; nach längerem Stehen beginnt die Kristallisation des α-Esters, es scheiden sich weiße Körner aus und dies ist der Augenblick, wo das Lösungsmittel abgegossen werden muß,

---

[1] Die Lösung gibt mit Eisenvitriol die Skraup'sche Eisenreaktion; es war mir dies vor Auffindung des β-Esters ein Beweis für dessen Anwesenheit.

Digitized by Google

um eine Trennung der beiden Ester durchzuführen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol ist der Ester rein und schmilzt unzersetzt bei 106°.

Der Schmelzpunkt liegt demnach um 17° niedriger als der des isomeren α-Esters. Eine Schmelzpunktsdifferenz in dieser Richtung ließ sich erwarten, da Pikolinsäure einen um 92° niedrigeren Schmelzpunkt hat als Nikotinsäure; außerdem tritt durch Esterifikation der Nikotinsäure eine viel größere Schmelzpunktsdepression ein, als dies bei der Pikolinsäure der Fall ist.

COOH → $COOCH_3$ / COOH ← $COOCH_3$

N N N

(Schmelzpunkt 136°) (Schmelzpunkt 106°) (Schmelzpunkt 38°)

COOH → COOH / $COOCH_3$ ← $COOCH_3$

N N N

(Schmelzpunkt 228°) (Schmelzpunkt 123°) (Schmelzpunkt 14°).

Wird der β-Ester über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt bei 120° Gasentwicklung ein, indem sich Kohlensäure abspaltet und Nikotinsäureester gebildet wird. Diese Reaktion gestattet keinerlei Schlußfolgerung auf die Struktur des Esters, da bekanntlich Chinolinsäure-α-Methylester beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ebenfalls unter Kohlensäureverlust in Nikotinsäureester übergeht. Daß wir es in diesem Falle mit einer intramolekularen Umlagerung zu tun haben, wurde von mir bewiesen.[1]

Der Chinolinsäure-β-Methylester ist in allen üblichen Solventien löslich, besonders leicht in Wasser; dies entspricht dem Charakter der Pikolinsäure. Der Ester ist durch Wasser schwer verseifbar, auch bei anhaltendem Kochen blieb der Titer unverändert.

---

[1] Dieses eigenartige Verhalten des α-Esters gab ursprünglich Veranlassung zu einer irrigen Auffassung der Struktur des Esters. Monatshefte für Chemie, *20*, 766 (1899).

Digitized by Google

0·2115 *g* Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verbrauchten zur Neutralisation 11·6 cm^3 zehntelnorm. Lauge. Berechnet: 11·6 cm^3 zehntelnorm. Lauge.

Methoxylbestimmung:

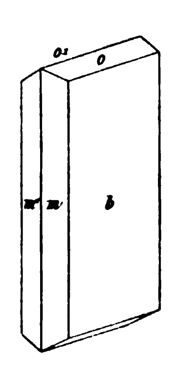
0·1945 *g* Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0·2501 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4NO_3(OCH_3)$
OCH_3	16·97	17·12

Herr Prof. Pelikan hatte die Güte, eine kristallographische Untersuchung des β- und α-Esters in seinem Institute durch Herrn Dr. Gareiß vornehmen zu lassen, wofür ich den beiden Herren an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

»α-Ester. Die tafelig ausgebildeten Kriställchen, die infolge ihrer stark gewölbten Flächen eine eingehende kristallographische Untersuchung nicht zulassen, sind triklin. Sie besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach einer Fläche, welche mit der Tafelfläche einen Winkel von zirka 94° bildet. Auf solchen Spaltblättchen tritt die erste negative Mittellinie wenig schief aus.



β-Ester. Die rhombischen Kriställchen haben, wie nebenstehende Figur zeigt, einen Habitus, der an die Ausbildung mancher Baryte erinnert.

Beobachtete Formen:

$$m = 111,\quad o = 011,\quad b = 010;$$

aus

$$m : m' = 61°\ 19'\ \text{(Mittel)}$$

und

$$o : o' = 60°\ 49'\ \text{(Mittel)}$$

ergibt sich das Achsenverhältnis

$$a : b : c = 0·5928 : 1 : 0·5869$$

Digitized by Google

Die leicht erhältlichen Spaltblättchen nach 001 geben ein negatives Achsenbild. Die Achsenebene ist //010.«

Die Stellung der Methylgruppe in dem neuen Ester ergibt sich aus seiner Isomerie mit dem bekannten α-Methylester, dessen Struktur mit Sicherheit bestimmt wurde. Eine Bestätigung für diese Auffassung konnte durch Überführen desselben in Chinolinsäure-α-Äthyl-β-Methylester gefunden werden. Letzterer wurde von H. Meyer[1] aus Chinolinsäure-α-Äthylester durch Überführen desselben in das Chlorid und nachheriger Behandlung mit Methylalkohol dargestellt:

$$C_5H_3N(COCl)(COOC_2H_5) + CH_3OH = C_5H_3N(COOCH_3)(COOC_2H_5) + HCl.$$

Nach dem von mir eingeschlagenen Weg erfolgt die Bildung des Neutralesters in folgendem Sinne:

$$C_5H_3N(COOCH_3)(COCl) + C_2H_5OH = C_5H_3N(COOCH_3)(COOC_2H_5) + HCl.$$

Wird Chinolinsäure-β-Methylester mit Thionylchlorid erwärmt, tritt rasch Lösung unter Bildung des Chlorids ein, dieses scheidet sich nach Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids über Kali als farblose Kristallmasse aus. Das Chlorid ist in Äthylalkohol leicht löslich unter Bildung des Neutralesters, der nach Abdestillieren des Alkohols und Neutralisation mit Soda in Äther aufgenommen wird.

Der so entstandene Neutralester ist ein Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen ist. Das Platindoppelsalz zeigt die von H. Meyer für das Platinsalz des Chinolinsäure-α-Äthyl-β-Methylesters angegebenen charakteristischen Formen; strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.

Auch einige Reaktionen der Estersäure mit Metallsalzen sprechen dafür, daß sich die freie Carboxylgruppe in α-Stellung

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 577 (1901).

Digitized by Google

befindet; insbesondere ist das Kupfersalz charakteristisch. Versetzt man eine mäßig konzentrierte, heiße Lösung des Chinolinsäure-β-Methylesters mit Kupferacetat im Überschusse, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in prächtigen, violblau gefärbten Prismen aus, die von pikolinsaurem Kupfer nicht unterschieden werden können. Eisensulfat gibt intensive rotgelbe Färbung.

Wie aus nachstehender tabellarischer Zusammenstellung ersehen werden kann, herrscht zwischen den Salzen der Pikolinsäure und der Chinolin-β-Methylestersäure eine recht hübsche Übereinstimmung; auch zwischen den Reaktionen der Nikotinsäure und jenen der Chinolin-α-Methylestersäure ist ein Parallelismus zu erkennen.

Die Reaktionen wurden mit 15prozentigen Lösungen der Säuren nach vorangegangener Neutralisation mit Ammoniak durchgeführt.

	Pikolinsäure	Chinolinsäure-β-Methylester	Nikotinsäure	Chinolinsäure-α-Methylester
Calciumchlorid	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
Bariumchlorid .	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
Eisensulfat....	Rotgelbe Färbung	Intensiv rotgelbe Färbung	Gelbe Färbung	Gelbe Färbung
Eisenchlorid...	Rotgelbe Färbung	Rotgelbe Färbung	Rotgelber Niederschlag	Rotgelber Niederschlag
Kupfersulfat...	Violettblauer Niederschlag	Violettblauer Niederschlag beim Erwärm.	Blauer Niederschlag	Blauer Niederschlag beim Erwärmen
Kupferacetat ..	Violettblauer Niederschlag	Violettblauer Niederschlag beim Erwärm.	Blauer Niederschlag	Blauer Niederschlag
Bleizucker	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung	Keine Fällung
Silbernitrat....	Weißer Niederschlag	Weißer Niederschlag	Weißer Niederschlag	Keine Fällung

Digitized by Google

In konzentriertem Ammoniak ist der Chinolinsäure-β-Methylester leicht löslich zum Unterschiede von α-Methylester, dessen Ammonsalz schwer löslich ist, und geht damit nach mehrstündigem Stehen in das Ammonsalz der Chinolin-β-Aminsäure über:

$CONH_2$
$COONH_4$
N

Die freie Säure ist leicht zu gewinnen, wenn in die von überschüssigem Ammoniak befreite Lösung gasförmige schweflige Säure eingeleitet wird. Sie kristallisiert in farblosen Prismen und schmilzt bei 160° unter Ammoniakabspaltung. Die Schmelze besteht größtenteils aus Chinolinsäureimid, welches durch Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten wird. Schmelzpunkt 230°.

0·1680 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 25·3 *cm*³ Stickstoff bei 21° Temperatur und 741 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
N........	16·70	16·86

Die nunmehr durch die Auffindung des Chinolinsäure-β-Methylesters abgeschlossene Reihe der sauren Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure bildet ein schönes Beispiel zur Prüfung der von Wegscheider für asymmetrische Dicarbonsäuren aufgestellten Esterregeln.

In nächster Zeit sollen die Leitfähigkeitsbestimmungen durchgeführt werden.

Digitized by Google

Digitized by Google

Zur Struktur der β-Benzoylpikolinsäure

von

Alfred Kirpal.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. März 1906.)

Durch Einwirkung von Benzol auf Chinolinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid haben Bernthsen und Mettegang[1] eine Ketonsäure erhalten, welcher die Struktur einer β-Benzoylpikolinsäure zugesprochen wurde:

$CO.C_6H_5$
$COOH$
N

Maßgebend für diese Auffassung war das Verhalten des Körpers beim Erhitzen; er zerfällt bei 147° in Kohlensäure und β-Benzoylpyridin, welch letzteres durch Oxydation in Nikotinsäure übergeht.

Bei Reaktionen ähnlicher Art sind vielfach, insbesondere in der Chinolinsäurereihe, molekulare Umlagerungen beobachtet worden,[2] darum ist obiger Beweis nicht ganz einwandfrei und es schien mir erwünscht, auf anderem Wege den Beweis für die Struktur der Säure zu erbringen.

---

1 Berl. Ber., *20,* 1208 (1887).

2 Goldschmiedt und Herzig, Monatshefte für Chemie, *3,* 126 (1882); Wegscheider, ebenda, *16,* 96 (1895); Wegscheider und Lipschitz, ebenda, *21,* 787 (1900); Kirpal, ebenda, *21,* 957 (1900).


Digitized by Google

Meine Absicht war ursprünglich dahin gerichtet, die Benzoylpyridincarbonsäure durch die Hofmann'sche Reaktion in Amidophenylpyridylketon $NH_2 . C_5H_3N . CO . C_6H_5$ abzubauen und durch Oxydation in Amidopyridincarbonsäure überzuführen. Entsprechend der für die Säure aufgestellten Strukturform war das Entstehen von α-Amidonikotinsäure zu erwarten:

COOH
NH_2 .
N

Nach einigen experimentellen Schwierigkeiten gelang es, den Abbau durchzuführen und bei den einzelnen Reaktionen nahezu quantitative Ausbeuten zu erlangen. Bei den Oxydationsversuchen konnte ich jedoch zu keinem günstigen Resultat gelangen, es war bloß Benzoesäure nachzuweisen. Der Pyridinkern scheint hiebei einen weitgehenden Zerfall zu erleiden. Auch das aus dem Amin durch Diazotierung gewonnene Oxyphenylpyridylketon gab bei der Oxydation ein negatives Resultat. Es mußte demnach ein anderer Weg eingeschlagen werden, den Konstitutionsbeweis zu erbringen.

Ausgehend von α-Oxynikotinsäure, deren Struktur von Philips[1] einwandfrei bewiesen worden ist, habe ich durch Einwirkung ihres Chlorids auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einen Körper erhalten können, der in allen Eigenschaften vollkommen mit dem durch obigen Abbau gewonnenen Oxyphenylpyridylketon übereinstimmt.

Da bei dieser Kondensation aus α-Oxynikotinsäure α-Oxy-β-Phenylpyridylketon entstanden sein mußte,

COOH, OH, N → COCl, OH, N → $CO . C_6H_5$, OH, N ,

ist damit auch die Natur der durch Abbau gewonnenen Oxysäure und aller anderen Glieder der in Betracht kommenden Reihe von Verbindungen bestimmt.

---

1 Annalen, *288*, 253 (1895).

Digitized by Google

$CO.C_6H_5$, $COOH$, N → $CO.C_6H_5$, $COCl$, N → $CO.C_6H_5$, $CONH_2$, N →

$CO.C_6H_5$, NH_2, N → $CO.C_6H_5$, OH, N.

Die Frage nach der Struktur der von Bernthsen und Mettegang gefundenen Benzoylpyridincarbonsäure erscheint demnach befriedigend gelöst.

Die Anlagerung von Benzol an Chinolinsäureanhydrid findet bei der Kondensation an der in β-Stellung befindlichen Carbonylgruppe statt. Bekanntlich lagern sich Methylalkohol und Ammoniak an Chinolinsäureanhydrid in der Weise an, daß α-Ester, beziehungsweise α-Aminsäure entsteht;[1] die Verschiedenheit der Anlagerung von Benzol einerseits, Methylalkohol und Ammoniak andrerseits, dürften wohl in dem negativen Charakter des Phenylrestes begründet sein. Auffallend aber ist es, daß bei der Anlagerung genannter Agenzien an Cinchomeronsäureanhydrid zwischen Benzol, Alkohol und Ammoniak, was die Richtung der Reaktion anbelangt, keinerlei Unterschied zu bestehen scheint; es entsteht γ-Cinchomeronsäureester, γ-Aminsäure[2] und γ-Benzoylnikotinsäure.[3] Diese auffallende Erscheinung beabsichtige ich zu untersuchen und ferner zu prüfen, ob nicht etwa in diesem Falle molekulare Umlagerung bei dem auf pyrogenem Weg erbrachten Strukturbeweis der γ-Benzoylnikotinsäure zu einem irrigen Schlusse geführt haben.

Schließlich sei noch bemerkt, daß β-Benzoylpikolinsäure in Übereinstimmung mit der gegebenen Struktur mit Eisenvitriol intensive Rotfärbung gibt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 957 (1900). — Annalen, *288*, 253 (1895).

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 239 (1902).

[3] Philips, Berl. Ber. *27*, 1925 (1894); Freund, Monatshefte für Chemie, *17*, 515 (1896); Fulda, ebenda, *20*, 762 (1899).

Digitized by Google

Experimentelles.

β-Benzoylpikolinsäureamid.

Die Umwandlung der Ester in Amide durch wässeriges Ammoniak ist eine allgemeine Reaktion; es mußte daher befremden, als beim Behandeln des β-Benzoylpikolinsäuremethylesters mit Ammoniak die Amidbildung ausblieb und bloß das Entstehen von Ammonsalz zu beobachten war.

$$C_5H_3N(CO.C_6H_5)(COOCH_3) + NH_4OH = C_5H_3N(CO.C_6H_5)(COONH_4).$$

Auf diese schon vor längerer Zeit von Jeiteles im hiesigen Laboratorium gemachte Beobachtung hat bereits H. Meyer[1] in einer kürzlich publizierten Arbeit: »Über Säureamidbildung und Esterverseifung durch Ammoniak« aufmerksam gemacht. Leicht erhältlich ist das Amid jedoch aus dem von H. Meyer dargestellten Chlorid:

$$C_5H_3N(CO.C_6H_5)(COCl) + NH_3 = C_5H_3N(CO.C_6H_5)(CONH_2) + HCl.$$

Das Chlorid wird vorsichtig in stark gekühltes, wässeriges Ammoniak eingetragen und nach mehrstündigem Stehen das ausgeschiedene Amid abgesaugt. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus diesen Lösungsmitteln ist der Körper rein, quadratische Täfelchen vom Schmelzpunkt 175°. Beim Kochen mit Wasser wird er nur schwer verseift.

0·1655 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 18·3 cm^3 Stickstoff bei 17·5° und 748 *mm* Druck.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1147 (1905).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_2N_2$
N	12·79	12·38

α-Amido-β-Phenylpyridylketon.

Beim Abbau des Amins mit alkalischer Bromlauge wurden anfänglich stark bromhaltige Produkte erhalten; erst bei starker Verdünnung der Lauge gelang es, die Reaktion in dem gewünschten Sinne zu führen. 5 *g* β-Benzoylpikolinsäureamid wurden in wenig Natronlauge gelöst und in der Kälte Bromlauge, welche im Liter 6 *g* Brom und 15 *g* Natriumhydroxyd enthielt, bis zur Gelbfärbung zugefügt, nach Verdünnen der Lösung auf 10 *l* wurde auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt. Bei raschem Abkühlen scheidet sich nun das Amidophenylpyridylketon in Form eines Haufwerkes von schwach gelbgefärbten Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt der Körper bei 145°.

0·1649 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 21·6 cm^3 Stickstoff bei 17° und 733 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_2$
N	14·6	14·14

α-Oxy-β-Phenylpyridylketon.

2 *g* α-Amido-β-Benzoylpyridin wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und hiezu eine Auflösung von 1 *g* Natriumnitrit gefügt. Sogleich beginnt Stickstoffentwicklung, welche beim Erwärmen stürmisch wird; beim Eindampfen kristallisiert der Oxykörper in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°. Die wässerige Lösung desselben gibt mit Eisensulfat eine Rosafärbung.

0·1726 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 11·4 cm^3 Stickstoff bei 20° und 737 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9O_2N$
N	7·32	7·03

α-Oxynikotinsäurechlorid.

α-Oxynikotinsäure geht beim Erwärmen mit Thionylchlorid unter stürmischer Salzsäureentwicklung in Lösung; fast gleichzeitig scheidet sich das Chlorid der Säure in kurzen, gelben Nädelchen aus, dessen Menge sich beim Abkühlen der Lösung vermehrt. Vom Thionylchlorid durch Absaugen getrennt, wurde es nach längerem Stehen über Kali zur Analyse gebracht.

0·1813 *g* Substanz gaben 0·1672 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2NCl$
Cl	22·80	22·54

Das Chlorid schmilzt unter Zersetzung bei 225°; bei längerem Erhitzen auf 100° spaltet es Salzsäure ab und scheint dabei Anhydridbildung einzugehen. Ähnliches hat H. Meyer[1] bei Chloriden anderer *o*-Oxysäuren beobachtet, so bei der Salicylsäure.

α-Oxynikotinsäuremethylester.

1 *g* α-Oxynikotinsäure wurden mit Methylalkohol unter Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt; nach Verlauf von drei Stunden war die Säure gelöst und die Reaktion damit beendet. Der nach Eindampfen der Lösung hinterbleibende Rückstand wurde mit Soda neutralisiert und mit Chloroform extrahiert. Aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 153°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 450 (1901).

Digitized by Google

Methoxylbestimmung:

0·1581 *g* lufttrockener Substanz gaben 0·2402 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2N(OCH_3)$
OCH_3 . . .	20·06	20·26

Der Ester wurde ferner aus α-Oxynikotinsäurechlorid dargestellt. Das Chlorid löst sich leicht in Methylalkohol unter gelinder Wärmeentwicklung, nach Abdestillieren des überschüssigen Alkohols und Neutralisation mit Soda wird wiederum mit Chloroform extrahiert. Die Ausbeute ist nach beiden Methoden eine sehr gute.

α-Oxy-β-Phenylpyridylketon dargestellt durch Kondensation.

α-Oxynikotinsäurechlorid wird mit einem großen Überschuß von Benzol übergossen und unter Erwärmen allmählich die sechsfache Menge frisch bereiteten Aluminiumchlorids zugesetzt. Nach vier- bis fünfstündigem Erhitzen hört die anfangs lebhafte Salzsäureentwicklung fast völlig auf und die Reaktion kann als beendet betrachtet werden.

Das Kondensationsprodukt scheidet sich am Boden des Gefäßes als ölige, dunkle Flüssigkeit ab, es wird von dem überstehenden Benzol getrennt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Ist der Geruch nach Benzol verschwunden, wird die feste Masse in heißem Wasser gelöst; beim Erkalten scheiden sich prächtige, lange Nadeln des Oxyketons vom Schmelzpunkt 149° ab; auch in allen anderen Eigenschaften herrscht völlige Übereinstimmung mit dem durch Abbau aus Benzoylcarbonsäure gewonnenen Körper.

Die Ausbeute ist nahezu theoretisch, 1 *g* Chlorid gab 0·9 *g* α-Oxy-β-Phenylpyridylketon.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Phosphorwolframate einiger Aminosäuren

von

Mag. pharm. **M. Barber.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Zd. H. Skraup hat gefunden, daß entgegen der landläufigen Annahme, nach welcher nur Diaminosäuren durch Phosphorwolframsäure ausgefällt werden, auch Monoaminosäuren schwer lösliche und kristallisierte Phosphorwolframate geben. Bei partieller Fällung von hydrolysiertem Eiweiß oder Gelatine enthalten die späteren Niederschläge sehr erhebliche Mengen Glycocoll und Alanin. Es schien deshalb von Interesse, festzustellen, wie sich die reinen Monoaminosäuren gegen das genannte Reagens verhalten und welche Zusammensetzung und Löslichkeit ihre Doppelverbindungen haben.

Die Löslichkeit der in dieser Untersuchung beschriebenen Phosphorwolframate von Glycocoll, Alanin, Asparagin und Asparaginsäure in Wasser, absolutem und verdünntem Weingeist ist:

In 100 Teilen des Lösungsmittels werden von den Phosphorwolframaten gelöst

	in Wasser	in absolutem Alkohol	in 80prozentigem Alkohol
Glycocoll	4·5	14·4	21·3
Alanin	15·7	19·4	27·6
Asparagin	6·8	150	400
Asparaginsäure	3	240	400

Digitized by Google

Es sei bemerkt, daß die besonders große Löslichkeit der meisten Phosphorwolframate in verdünntem Weingeist im hiesigen Institut schon bei verschiedenen präparativen Arbeiten beobachtet worden ist.

Bisher hat sich nur ein Autor[1] mit der eingehenden Untersuchung einer dieser Verbindungen (Argininphosphorwolframat) beschäftigt. Schulze und Winterstein[2] haben das Verhalten einiger Aminosäuren gegen Phosphorwolframsäure zwar zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung gemacht, kommen jedoch rücksichtlich des Glycocolls, Tyrosins und Leucins zu negativen Ergebnissen, während sie bei Phenylalanin wohl eine Verbindung isolierten, dieselbe aber nicht näher untersuchten. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Verhalten folgender Aminosäuren gegen Phosphorwolframsäure: Glycocoll, Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Alanin, Tyrosin und Leucin. Im allgemeinen wurde so verfahren, daß entweder eine gesättigte wässerige Lösung der betreffenden Säure mit einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung versetzt oder daß die organische Substanz in der erwärmten Phosphorwolframsäurelösung gelöst wurde, derart, daß sich organische Substanz und Phosphorwolframsäure im Verhältnis 1:10 befanden, da Vorversuche ergaben, daß unter diesen Bedingungen Kristallisationen zu erzielen waren. Gleichzeitig wurden auch Versuche in 5prozentiger schwefelsaurer Lösung gemacht. Bei einigen der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen, wie z. B. bei der Glycocollverbindung, war Schwefelsäure nicht nachweisbar, bei andern wieder, wie bei der Glutaminsäure- und der Asparaginsäureverbindung, trat deutliche Schwefelsäurereaktion ein. Solche Produkte wurden nicht näher untersucht. Von den in Untersuchung gezogenen Aminosäuren ergaben nur Glycocoll, Asparagin, Asparaginsäure und Alanin wohldefinierte Verbindungen, während bei Glutaminsäure, Tyrosin und Leucin solche nicht isolierbar waren.

---

[1] Gulewicz, Zeitschr. für physiol. Chemie, 27, p. 192 ff.

[2] Ibidem, 33, p. 574.

Digitized by Google

Die Beobachtungen hinsichtlich des Tyrosins und Leucins stimmen, wie am Schluß ausgeführt, mit den von Schulze und Winterstein[1] publizierten überein.

Die Versuche mit Asparagin führten zwar unter gewissen Bedingungen zu Verbindungen von konstanter Zusammensetzung, es zeigte sich jedoch, daß dieselben durch Wasser bei höherer Temperatur zersetzt und im Tageslichte zu bläulich gefärbten Verbindungen reduziert werden, welche letztere Blaufärbung auf eine Reduktion der freien Wolframsäure schließen läßt, während die andern untersuchten organischen Phosphorwolframate nicht in dem Grade lichtempfindlich sind. Ähnlich liegen hier die Verhältnisse bei der Glutaminsäure, mit dem Unterschiede, daß es bei derselben überhaupt nicht gelungen ist, Verbindungen von einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten. Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen war bei Glycocoll eine solche von der Formel $(C_2H_5NO_2)_3H_3PO_4 12WO_3$, bei Alanin $(C_3H_7NO_2)_3H_3PO_4 12WO_3$ und bei Asparagin $(C_4H_8O_3N_2)_5 2H_3PO_4 22WO_3$. Bezüglich der Formel der Asparaginsäureverbindung sei auf den speziellen Teil verwiesen.

Aus diesen Formeln ist ersichtlich, daß die beiden homologen Verbindungen — Glycocoll und Alanin — auch analog zusammengesetzte Phosphorwolframate geben, daß dagegen die Aminoderivate der Dicarbonsäuren, wie Asparaginsäure und deren Amid, Phosphorwolframate liefern, in denen das Verhältnis von P_2O_5 zu WO_3 ein verändertes ist (1:11). Da aus den höheren Homologen der Aminoderivate der Mono-, beziehungsweise Dicarbonsäuren (Leucin, beziehungsweise Glutaminsäure) keine gut definierten Verbindungen zu erhalten waren, scheint die längere Kohlenstoffkette der Bildung solcher Verbindungen hinderlich zu sein. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sterische Gründe dabei in Frage kommen. Daß aber die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen auf die Zusammensetzung der bezüglichen Produkte modifizierend wirkt, ist nach den Arbeiten von Grossmann und Krämer[2] nicht unwahrscheinlich. Dieselben haben nämlich gefunden, daß

[1] L. c.

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie, XXXXI, p. 43.

Digitized by Google

Wolframsäure mit Polycarbonsäuren komplexe Verbindungen liefert, während Monocarbonsäuren nach ihren Angaben nicht zu solchen führen.

Eine gewisse Schwierigkeit bot die Reinigung und die Analyse der einzelnen Substanzen, die Reinigung insofern, als die entstehenden Verbindungen alle mehr oder minder wasser-, alkohol- und ätherlöslich sind und beim Nachwaschen Lösung, bisweilen auch Zersetzung eintritt. Daß die Phosphorwolframsäure sowie ihre Derivate in gelöstem Zustand ein besonderes Verhalten zeigen, geht aus den Arbeiten Friedheim's[1] und Sobolew's[2] hervor. Nach denselben verhalten sich die Phosphorwolframate weder als reine Doppelsalze noch als einfache isomorphe Mischungen, ohne aber auch rein die Eigenschaften komplexer Verbindungen zu zeigen. Aus früheren Arbeiten Kehrmann's[3] ist ferner bekannt, daß Phosphorwolframate unter Einwirkung verschiedener Reagenzien saurer oder alkalischer Natur in Salzreihen gespalten werden, die ihrerseits durch gleiche Mittel neuerdings solchen Zerlegungen unterworfen sind. Ähnliches Verhalten hat der gleiche Autor bezüglich der Phosphorwolframate von Alkaloiden und stickstoffhaltigen Basen konstatiert,[4] welche zwar nicht durch Säuren, wohl aber durch Basen zu neuen Verbindungen gespalten werden. Bei den Verbindungen der vorliegenden Untersuchungen scheint bereits Wasser solche Zersetzungen zu bewirken. Um solche möglichst zu vermeiden, wurden die erhaltenen Kristallisationen scharf abgesaugt, mit etwas eisgekühltem Wasser rasch nachgewaschen, hierauf abgepreßt und getrocknet.

Was die Schwierigkeit der Analyse anlangt, so liegt dieselbe in der Unzulänglichkeit der bisher bekannten Trennungsmethoden der Phosphor- von der Wolframsäure, was um so mehr ins Gewicht fällt, als gerade bei der komplizierten Zusammensetzung der Phosphorwolframate nur eine scharfe Trennungsmethode eine halbwegs einwandfreie Formulierung

---

[1] Berl. Ber., XXIV, 1173; XXV, 1505, 1530, 2600.
[2] Zeitschr. für anorg. Chemie, XII, 30; XVIII, 389.
[3] Ibidem, VI, 387.
[4] Ibidem, I, 443.

Digitized by Google

ermöglicht. Schon Kehrmann macht darauf aufmerksam, daß die Umwandlung gewisser labiler Phosphorwolframate aus analytischen Gründen schwer festzustellen ist.[1] Es ruft nämlich schon eine geringe Änderung des Phosphorsäuregehaltes eine beträchtliche Änderung des Verhältnisses $P_2O_5 : WO_3$ hervor.

Da nun eine der wichtigsten Aufgaben dieser Untersuchung die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Phosphorwolframate war, so mußten die vorliegenden analytischen Methoden einer Überprüfung unterzogen werden, wobei sie sich für die vorliegenden Zwecke als unzureichend erwiesen. Sowohl die ältere, von Berzelius herrührende Trennung[2] durch Salpetersäure, Magnesiamixtur und Quecksilberoxydulnitrat, die von Gibbs bei seiner ersten Arbeit über Phosphorwolframsäure[3] angewendet und später von Brandhorst und Kraut[4] bei ihren Untersuchungen wieder herangezogen wurde (wobei die letzteren allerdings zugeben, daß die Schärfe der Wolframfällung keine strenge ist[5]), als auch die Kehrmann'sche[6] Methode mit Ätznatron und endlich die neuerdings bei einfachen Wolframaten in Anwendung kommende Trennung nach Jannasch und Bettges[7] mittels Hydrazinchlorhydrats lieferten so verschiedenartige und wechselnde Resultate, daß sie nicht in Anwendung gebracht werden konnten. Als Beleg hiefür mögen die weiter erwähnten Resultate gelten. Solche Bestimmungsmethoden, welche wie die letzterwähnte zur Abscheidung des Wolframs aus einfachen Wolframaten dienten, wurden der Trennung von Phosphor und Wolframsäure anzupassen versucht. Da in den untersuchten Verbindungen stets organische Substanz enthalten war, mußte bei einigen Methoden der Trennung und Bestimmung der Phosphor- und Wolframsäure die Zerstörung der

---

1 Zeitschr. für anorg. Chemie, I, 434; VI, 387.

2 Berzelius, Lehrbuch der Chemie, III. Aufl. vom Jahre 1841, Bd. X, p. 30.

3 Berl. Ber., X, 1385.

4 Liebig's Annalen, 249 (1888), p. 373.

5 Ibidem, p. 375.

6 Berl. Ber., XX, p. 1813.

7 Jannasch, Prakt. Leitfaden der Analyse, II. Aufl., p. 163.

Digitized by Google

organischen Substanz vorausgehen, was durch Schmelzen mit Soda-Salpeter bewirkt wurde.

Erst durch die Modifikation der von Sprenger[1] veröffentlichten Methode der Fällung der Wolframsäure mittels Gerbsäurelösung gelang es, befriedigende Resultate zu erzielen. Die von Sprenger hiebei benützte Fällung der Phosphorsäure mit Eisenchlorid und Ammoniumacetat erwies sich zwar als unbrauchbar, wohl aber war die direkte Fällung mit molybdänsaurem Ammon gut ausführbar. Die Filtrate waren alle wolfram-, beziehungsweise phosphorfrei, so daß diese Methode als die zuverlässigste unter den bestehenden bezeichnet werden kann.

Endlich sei noch hervorgehoben, daß der Wassergehalt der dargestellten Phosphorwolframate — ähnlich wie der der anorganischen — ein innerhalb großer Grenzen schwankender ist, weshalb der Formulierung der einzelnen Verbindungen die kristallwasserfreien Substanzen zu Grunde gelegt wurden. Die Anzahl der Moleküle Kristallwasser wurde aus dem Mittel der Wasserbestimmungen der betreffenden Verbindungen berechnet und findet sich im experimentellen Teile bei den einzelnen Substanzen erwähnt.

Experimenteller Teil.

I. Methoden der Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure.

Der Prüfung der verschiedenen Trennungsmethoden wurde die Verbindung von Glycocoll mit Phosphorwolframsäure zu Grunde gelegt, nachdem aus den Elementaranalysen (siehe diese) der verschiedenen Fraktionen dieser Verbindung deren Einheitlichkeit festgestellt worden war. Von der Verwendung bloßer Phosphorwolframsäure zu diesem Zwecke wurde Abstand genommen, weil es sich bei allen vorliegenden Untersuchungen um die Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure in Gegenwart organischer, die Trennung möglicherweise beein-

[1] Journal für prakt. Chemie, 130 (22), p. 421.


Digitized by Google

flussender Substanzen gehandelt hat und eine Methode, die auch in solchem Falle zum Ziele führt, ermittelt werden sollte.

Die Prüfung der einzelnen Methoden gab folgende Resultate:

Methode *a)*. Kehrmann'sche Methode.

Von der Verwendung dieser Methode, die im wesentlichen auf einer Spaltung der Phosphorwolframsäure in ihre Komponenten durch Kochen mit Natronlauge, Fällen der gebildeten Phosphorsäure mit Magnesiamixtur und nachheriger Abscheidung der Wolframsäure durch Salzsäure beruht, wurde wegen des störenden Einflusses, welchen die kaum vermeidlichen überschüssigen Magnesiasalze bei der Fällung der Wolframsäure ausüben, überdies wegen der schlechten Filtrierbarkeit der letzteren Abstand genommen.

Methode *b)*. Modifizierte Berzelius'sche Methode.

Nach derselben wird die Substanz mit Soda-Salpeter geschmolzen, die Schmelze ausgelaugt, mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, zur Trockene eingedampft, hierauf mit Wasser aufgenommen und von der ausgeschiedenen Wolframsäure abfiltriert. Das Filtrat, das auch hier trübe ist, wird alkalisch gemacht, wodurch wieder Klärung eintritt, die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur, im Filtrat die Reste der Wolframsäure mittels Quecksilberoxyds gefällt, mit Quecksilberoxydulnitratlösung nachgewaschen, mit dem ersten Niederschlage der Wolframsäure vereinigt und geglüht.

Es ergaben:

2·8241 *g* Glycocollphosphorwolframat, bei 105° getrocknet, 2·3600 *g* WO_3 und 0·0268 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Auf 100 Teile berechnet:

WO_3	83·57
P_2O_5	0·605

Methode *c)*. Erste Modifikation der Hydrazinmethode.

Die Substanz wurde mit Soda-Salpeter geschmolzen, gelöst und mit Ammoniak versetzt, Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt und im Filtrat Wolfram mit Hydrazinchlorhydrat nach Jannasch gefällt.

Digitized by Google

Es ergaben:

2·3697 *g* Glycocollphosphorwolframat, bei 105° getrocknet, 2·0626 *g* WO_3 und 0·0902 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Auf 100 Teile berechnet:

WO_3	87·04
P_2O_5...........	2·427

Methode *d*). Zweite Modifikation der Hydrazinmethode.

Die Substanz wurde wie oben geschmolzen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, mit Salzsäure versetzt, Wolfram mit Hydrazinchlorhydrat gefällt. Im Filtrat ergab Salpetersäure noch Ausscheidung von Wolframsäure, nach deren Abfiltrieren Phosphorsäure mit Magnesiamixtur gefällt wurde.

Es ergaben:

0·7544 *g* Glycocollphosphorwolframat, bei 105° getrocknet, 0·6850 *g* WO_3 und 0·0097 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Auf 100 Teile berechnet:

WO_3........	91·26
P_2O_5........	0·82

Die Differenz der Resultate (zu den einzelnen Bestimmungen wurde dieselbe Substanz benützt) und der Umstand, daß die Filtrate stets noch Spuren von Phosphor-, beziehungsweise Wolframsäure enthielten, beweisen die Unverwendbarkeit dieser Methoden.

Methode *e*). Modifizierte Sprenger'sche Methode.

Zu der in heißem Wasser gelösten Substanz wird möglichst wenig einer konzentrierten heißen Gerbsäurelösung hinzugefügt (auf 1 *g* Substanz zirka 6 bis 8 cm^3 einer 50prozentigen Gerbsäurelösung). Die Lösung wird mit Ammoniak übersättigt und längere Zeit warm gehalten, da sonst Erstarrung zu einer gelatineartigen Masse eintritt, die erst wieder in Lösung gebracht werden muß. Sobald die anfangs hellbraune Flüssigkeit dunkel und trüb wird, wird mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; solange die Flüssigkeit noch ammoniakalisch

Digitized by Google

ist, entsteht durch die Hinzufügung der Salzsäure ein grünlich gefärbter und zu Klumpen geballter Niederschlag. Wird nun weiter genügend angesäuert, so fällt dann die ganze Wolframsäure als brauner, feinkörniger Niederschlag aus, der eine Zeitlang gekocht wird, wodurch die Fällung vollständig wird. Man läßt nun absitzen und filtriert nach mindestens 6 Stunden den Niederschlag ab, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser nach, dampft das Filtrat auf die Hälfte ein, um noch eventuell neuerdings ausgeschiedenes Wolfram abzufiltrieren, trocknet und glüht die vereinigten Niederschläge im Porzellantiegel[1] bis zur Gelbfärbung, die beim Erkalten in Blattgrün übergeht. Der Niederschlag wird als WO_3 in Rechnung gezogen. Das Filtrat wird nun behufs Zerstörung der organischen. Substanz nach vorsichtigem Zusatze von konzentrierter Salpetersäure wenigstens zweimal bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und mit molybdänsaurem Ammon im Überschusse versetzt. Der nach längerem Stehen abfiltrierte Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, mit Magnesiamixtur gefällt und als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt. Die Fällung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon wird durch die Anwesenheit von freier Salzsäure oder von Chloriden zum Teil verhindert, außerdem beeinträchtigt die Anwesenheit organischer Säuren nach einigen Autoren[2] diese Fällung, während nach andern Autoren[3] dies nicht der Fall ist. Da diese Frage gegenwärtig noch kontrovers ist und bei der Oxydation des im Filtrate vom Wolframtannat enthaltenen überschüssigen Tannins mit Salpetersäure jedenfalls solche organische Säuren entstehen, so wurden spezielle Vergleichsversuche angestellt, um solche eventuelle Einflüsse zu ermitteln. In einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt (= $0 \cdot 1$ *g* P_2O_5 in 20 *cm*³) wurde etwas Asparaginsäure gelöst und nach Hinzufügung von Gerbsäurelösung das eine Mal Salzsäure zugesetzt, das andere Mal nicht, in beiden Fällen zur Zerstörung

[1] Journal für prakt. Chemie, 130 (22), p. 424, letzte Zeile.

[2] Hundshagen, Zeitschr. für anal. Chemie, 28, p. 164, und Eggerz, Journ. für prakt. Chemie, 79, p. 496.

[3] Jüthner, Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen, 1894, p. 471. Siehe darüber auch Treadwell, Analyt. Chemie, II. Aufl., Bd. II, p. 301.


Digitized by Google

des Tannins mit Salpetersäure oxydiert, zur Trockene eingedampft und weiter wie oben behandelt.

Es ergaben:

I. 20 cm^3 der Lösung, mit Magnesiamixtur — nach vorhergegangener Fällung mit molybdänsaurem Ammon — gefällt, 0·1596 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1017 *g* P_2O_5.

II. 20 cm^3 der Lösung, mit Asparaginsäure und Tanninlösung versetzt, mit HNO_3 oxydiert, hierauf zuerst mit molybdänsaurem Ammon, hernach mit Magnesiamixtur gefällt, 0·1594 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1011 *g* P_2O_5.

III. 20 cm^3 der Lösung, nach Hinzufügung von Asparaginsäure, Tanninlösung und der entsprechenden Menge HCl mit HNO_3 oxydiert, eingedampft, mit verdünnter HNO_3 aufgenommen und wie oben gefällt, 0·1612 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1028 *g* P_2O_5.

Die theoretische Menge wäre gewesen 0·1565 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1000 *g* P_2O_5.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die aus dem Tannin durch Oxydation entstehenden organischen Säuren hier ebensowenig einen hinderlichen Einfluß auf die Fällung der Phosphorsäure ausüben als die schon von vornherein enthaltenen Aminosäuren. Endlich wurde, um zu ermitteln, ob die Trennung der Phosphor- von der Wolframsäure auch wirklich quantitativ erfolge, in einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt (0·100 *g* P_2O_5) Natriumwolframat in einer der Zusammensetzung $H_3PO_4 12 WO_3$ entsprechenden Menge aufgelöst und nun die Trennung vorgenommen.

Es ergaben:

20 cm^3 der Lösung 0·1578 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1006 *g* P_2O_5.
Auch hier wäre die theoretische Menge gewesen: 0·1565 *g* $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0·1000 *g* P_2O_5.

Daraus geht nun hervor, daß auch bei relativ großem Gehalt an WO_3 die Abtrennung der Phosphorsäure durch Tannin quantitativ gelingt. Sämtliche folgenden Bestimmungen wurden daher nach dieser Methode ausgeführt.

Die Bestimmung aus dem Glührückstande, wie sie bei diesen Phosphorwolframaten manchmal gemacht wird,[1] erwies

[1] Gulewicz, Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. 27, p. 192; dann auch bei Kehrmann, Zeitschr. für anorg. Chemie, VI, p. 388.

Digitized by Google

sich als ungenau, da der Glührückstand immer geringer ist, als dem tatsächlichen Gehalt an anorganischer Substanz entspricht, was entweder auf die nicht völlige Überführung in WO_3 — indem möglicherweise der Rückstand niedere Oxyde des Wolframs als Phosphate enthält — oder auf Entweichen von Phosphor zurückzuführen ist. Gegen letztere Annahme aber spricht die gar zu große Differenz von oft mehr als 2 %.

Zur Ermittlung der Löslichkeitsverhältnisse der erhaltenen Verbindungen wurde folgender Weg eingeschlagen. Zu je 1 *g* der feinst zerriebenen Substanz wurde aus einer Bürette das jeweilige Lösungsmittel — Wasser, absoluter Alkohol und 50prozentiger Alkohol — unter heftigem Schütteln bis zur eben stattgehabten Lösung hinzugefügt. Erwies sich eine der Substanzen auf diese Weise als schwer löslich, so wurden neuerdings je zirka 3 *g* der betreffenden Substanz mit 8 bis 10 cm^3 des Lösungsmittels in wohlverkorkten Fläschchen durch 2 bis 3 Stunden geschüttelt und in üblicher Weise verfahren.

II. Glycocollphosphorwolframat.

Wenn man eine gesättigte Glycocollösung oder festes Glycocoll in eine 50prozentige Phosphorwolframsäurelösung einträgt, entsteht sofort eine deutliche Trübung und die Flüssigkeit, die vordem klar war, wird milchigweiß. Erhitzt man diese Lösung, so wird sie alsbald klar und zeigt beim Erkalten reichliche Kristallisation, die unter dem Mikroskop Wetzsteinformen erkennen läßt. Bei langsamem Erkalten zeigen sich derbe Prismen und Drusen. Da, wie erwähnt, Versuche ergaben, daß, wenn man das Verhältnis der organischen Substanz zur Phosphorwolframsäure 1 : 10 wählt, die Kristallisation am reichlichsten wird, wurde dieses Verhältnis für alle Darstellungen beibehalten. Erwähnt sei noch, daß keines der bezogenen Phosphorwolframsäurepräparate eine klare Lösung in Wasser gab, indem sich stets ein weißer, unlöslicher Niederschlag — vermutlich $H_2WO_4+H_2O$ — bildet,[1] der beim Filtrieren mit durchs Filter geht und der sich beim Erwärmen löst. Es wurden

[1] Sprenger, Journ. für prakt. Chemie, 130 (22), p. 420.


Digitized by Google

daher stets dekantierte Lösungen verwendet. Die Ausbeute an Glycocollwolframat beträgt zirka 40%. Es geben z. B. 5 *g* Glycocoll, in 100 *g* 50prozentiger Phosphorwolframsäure zur Lösung gebracht, nach reichlicher Kristallisation beim Erkalten und nachherigem Einengen im Vakuum 48 *g*; diese, aus Wasser umkristallisiert, liefern 40 *g* (Substanz *a*). Dieselbe wurde zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert und sowohl nach scharfem Absaugen (Substanz *b*) als auch nach Waschen mit Alkohol (Substanz *c*) analysiert. Wie aus den unten angeführten Zahlen zu entnehmen ist, werden hiebei stets Produkte nahezu gleicher Zusammensetzung erhalten. Um nun nachzuweisen, daß in denselben tatsächlich eine Verbindung von Glycocoll mit Phosphorwolframsäure konstanter Zusammensetzung vorliegt, wurde sowohl das bereits umkristallisierte Produkt (Substanz *d*) als wie ein aus den Mutterlaugen durch Eindampfen gewonnenes Produkt (Substanz *e*) in fein gepulvertem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur mit 96prozentigem Alkohol digeriert, unter der Annahme, daß, falls bloß Gemenge von Phosphorwolframsäure und Glycocoll, beziehungsweise Gemenge verschiedener Verbindungen vorliegen, durch diese Digestion eine Fraktionierung stattfinden müßte.

Nach den unten angeführten Zahlen zeigen aber diese Produkte die gleiche Zusammensetzung wie die ursprünglichen und bei einer neuerlichen Umkristallisierung der mit Alkohol digerierten Substanz aus Wasser (Substanz *f*) tritt gleichfalls keine Änderung der Zusammensetzung ein.

Außerdem wurde untersucht, ob durch Änderung der Darstellungsbedingungen Phosphorwolframate derselben oder anderer Zusammensetzung erhältlich wären. Es zeigt sich nun, daß auch beim Zusammenfügen von Glycocoll und Phosphorwolframsäure im Verhältnis 1 : 15 (Substanz *g*) wie auch im Verhältnis 1 : 20 (Substanz *h*) dieselbe Verbindung resultiert. In den folgenden Analysen sind, wie bereits eingangs erwähnt, die Zahlen auf bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz bezogen und stimmen, wie ersichtlich, auf eine Verbindung von der Formel $(C_2H_5NO_2)_3H_3PO_4 12WO_3$.

Der Wassergehalt beträgt im Mittel 3%, entsprechend 5 bis 6 Molekülen.

Digitized by Google

Behandelt man diese Verbindung mit Alkohol bei Siedehitze, so findet Zersetzung statt. Man bemerkt nämlich, wenn man zirka 8 *g* der Substanz *f* mit der zehnfachen Menge Alkohol am Wasserbad ungefähr 1 Stunde kocht und hierauf erkalten läßt, einen reichlichen pulverigen Niederschlag und dazwischen nadelförmige Kristalle. Der Alkohol wurde abgegossen — er enthielt reine Phosphorwolframsäure — und der Rückstand nochmals mit frischem Alkohol gekocht. Beim Erkalten schieden sich neuerdings feine, einheitliche, seidenglänzende Nadeln aus, die, da sie aschefrei waren und den Schmelzpunkt 234 bis 240° zeigten, reines Glycocoll sind.

Bei der Analyse ergaben von der bei 105° getrockneten

Substanz *a*: 1·2240 *g*...0·1116 *g* CO_2, 0·0662 *g* H_2O.
1·1764 *g* ergaben 1·406% N.
Substanz *b*: 1·9631 *g*...0·1786 *g* CO_2, 0·1085 *g* H_2O.
1·0200 *g* ergaben 0·9189 *g* WO_3.
Substanz *c*: 1·4593 *g*...0·1308 *g* CO_2, 0·0819 *g* H_2O.
2·1182 *g* ergaben 1·367% N.
Substanz *d*: 2·0793 *g*...0·1833 *g* CO_2.
Substanz *e*: 1·9481 *g*...0·1783 *g* CO_2, 0·1073 *g* H_2O.
Substanz *f*: 1·2211 *g*...0·1127 *g* CO_2, 0·0631 *g* H_2O.
7·4115 *g* ergaben 6·6652 *g* WO_3, 0·2516 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *g*: 1·9688 *g*...0·1643 *g* CO_2, 0·1050 *g* H_2O.
Substanz *h*: 2·6246 *g*...0·2297 *g* CO_2, 0·1408 *g* H_2O.
3·1549 *g* ergaben 1·41% N,
2·0352 *g* ergaben 1·814 *g* WO_3.

In 100 Teilen:

	C	H	N	P_2O_5	WO_3
Substanz *a*	2·487	0·6	1·406	—	—
» *b*	2·456	0·614	—	—	—
» *c*	2·44	0·623	1·367	—	—
» *d*	2·404	—	—	—	—
» *e*	2·496	0·612	—	—	—
» *f*	2·517	0·574	—	2·165	89·93
» *g*	2·276	0·593	—	—	—
» *h*	2·386	0·596	1·41	—	89·15
Berechnet für $(C_2H_5NO_2)_3H_8PO_4 12 WO_3$	2·317	0·5837	1·356	2·285	89·60

Bei der Prüfung der Löslichkeitsverhältnisse nach der in der Einleitung angegebenen Methode enthielten je:

Digitized by Google

5 *cm*³ der Lösung in H_2O einen Rückstand von 0·2251 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 4·5 Teilen in 100 Teilen H_2O.
5 *cm*³ der Lösung in absolutem Alkohol einen Rückstand von 0·772 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 14·44 Teilen in 100 Teilen absolutem Alkohol.
5 *cm*³ der Lösung in 50prozentigem Alkohol einen Rückstand von 1·0623 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 21·30 Teilen in 100 Teilen 50prozentigen Alkohols.

Endlich wurde behufs Bestimmung der Löslichkeit bei höherer Temperatur eine Menge von zirka 6 *g* der Verbindung in 20 *cm*³ H_2O im Thermostaten bei 15° 1 Stunde geschüttelt und hierauf filtriert. 17·9594 *g* der Lösung hinterließen einen Trockenrückstand von 0·8676 *g*, was einer Löslichkeit von 5 Teilen in 100 Teilen Wasser von 25° entspricht.

III. Alaninphosphorwolframat.[1]

Das Verhalten dieser letzten der in Untersuchung gezogenen Aminosäuren ist ein dem Glycocoll vollständig analoges. Schon bei der bloßen Vereinigung der entsprechenden Menge Alanin (α-Amidopropionsäure) mit Phosphorwolframsäure (im Verhältnis 1 : 10) findet deutliche Trübung statt, die beim Erwärmen der Lösung verschwindet. Nach dem Erkalten tritt hier wie bei Glycocoll auch ohne Evakuierung reichliche Kristallisation ein (Ausbeute 40%), unter dem Mikroskop als derbe, zugespitzte Nadeln erkennbar. Die erhaltenen Kristalle (Substanz *a*) zeigen nach dem Umkristallisieren (Substanz *b*) konstante Zusammensetzung. Auf ihre Zersetzlichkeit durch Wasser und Alkohol geprüft, erwiesen sie sich als beständig. Wenn man nämlich die umkristallisierte Substanz das eine Mal mit Wasser, das andere Mal mit Alkohol digeriert, scheidet sich pulverförmiger, geringer Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Die wässerige Flüssigkeit wurde bis zur beginnenden Kristallisation (Substanz *c*), der Alkohol bis fast zur Trockene eingedampft (Substanz *d*). Die erhaltenen Substanzen zeigen — wie unten ersichtlich — auch jetzt konstante Zusammensetzung.

---

[1] Das verwendete Alanin ist von Prof. Skraup aus Caseïn dargestellt worden.

Digitized by Google

Der Wassergehalt beträgt hier wie bei Glycocoll im Mittel 2·6%, entsprechend einem Gehalt von 4 bis 5 Molekülen. Die erhaltenen Werte der Analysen stimmen auf eine Zusammensetzung von der Formel $(C_3H_7NO_2)_3H_3PO_4 12WO_3$.

Von der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab:

Substanz *a*: 2·0298 *g*...0·2584 *g* CO_2, 0·2549 *g* H_2O.
Substanz *b*: 3·4306 *g*...0·4336 *g* CO_2, 0·1519 *g* H_2O.
4·2225 *g* ergaben 3·7336 *g* WO_3, 0·1486 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *c*: 2·5795 *g*...0·3380 *g* CO_2, 0·1986 *g* H_2O.
Substanz *d*: 1·7126 *g*...0·2108 *g* CO_2, 0·1291 *g* H_2O.

Auf 100 Teile berechnet:

	C	H_2O	P_2O_5	WO_3
a	3·472	0·827	—	—
b	3·448	0·8254	2·244	88·42
c	3·574	0·858	—	—
d	3·41	0·837	—	—
Berechnet für $(C_3H_7NO_2)_3H_3PO_4 12WO_3$	3·345	0·794	2·254	88·41

Bei der Bestimmung der Löslichkeit ergab die Lösung von

5 *cm*³ H_2O einen Trockenrückstand von 0·787 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 15·74 Teilen in 100 Teilen.

5 *cm*³ absolutem Alkohol einen Trockenrückstand von 0·968 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 19·36 Teilen in 100 Teilen.

5 *cm*³ 50prozentigem Alkohol einen Trockenrückstand von 1·3828 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 27·656 Teilen in 100 Teilen.

IV. Asparaginphosphorwolframat.

Während die Glycocollverbindung auch in andern Verhältnissen als 1 : 10 entsteht, ergibt Asparagin nur bei ziemlich genauer Einhaltung des Verhältnisses 1 : 10 eine kristallisierte Verbindung. Es wurde demnach ein Teil Asparagin in 20 Teilen einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung durch Erwärmen zur Lösung gebracht und bis zur beginnenden Kristallhaut eingedampft. Die Ausbeute beträgt hier ungefähr 30%. Um zu ermitteln, ob die auf diese Weise gewonnenen Kristalle (Substanz *a*) ein Gemenge oder eine

Digitized by Google

Verbindung sind, wurden sie wie die Glycocollverbindung mit Alkohol digeriert, abgepreßt und mit Äther gewaschen (Substanz *b*). Andrerseits wurde die nochmals aus Wasser umkristallisierte Substanz auf die gleiche Weise — Digestion mit Alkohol — behandelt (Substanz *c*). Überdies wurden auch die aus dem Waschwasser beim Abdunsten im Vakuum resultierenden Kristalle analysiert. Die Analyse (Substanz *d*) gab dieselben Zahlen. Wie aus dem Vorangegangenen ersichtlich, scheint in der Tat eine Verbindung von Asparagin mit Phosphorwolframsäure vorzuliegen, da bei der verschiedenen Art der Behandlung die Substanz fast unverändert bleibt. Da Asparagin in schwefelsäurehaltigem Wasser leichter löslich ist als in reinem, wurde auch versucht, die Verbindung auf diese Weise zu erhalten, daß in eine 50prozentige Phosphorwolframsäurelösung die entsprechende Menge einer konzentrierten Lösung von Asparagin in 5prozentige Schwefelsäure eingetragen und wie oben durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht wurde. Die auf diese Weise direkt erhaltene Substanz (Substanz *e*) erwies sich zwar noch nicht als vollständig rein, wie aus den unten angeführten Analysenzahlen einerseits, andrerseits aus dem Umstande hervorgeht, daß die wässerige Lösung der Kristalle eine schwache Schwefelsäurereaktion zeigte. Aber schon nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigte die Verbindung (Substanz *f*) konstante Zusammensetzung. Da die durch Behandlung mit Wasser entstehende Trübung beim Glycocoll durch Erwärmen bis auf eine geringe Opaleszenz verschwindet, während sie bei der Asparaginverbindung nur in geringem Maße weicht, kann auf eine größere Zersetzlichkeit geschlossen werden. Die Mutterlaugen der verschiedenen Darstellungen geben bei weiterem Eindampfen Kristalle, die viel weniger Kohlenstoff enthalten (Substanz *g* und *h*). In den folgenden Analysen beziehen sich die Angaben ebenfalls auf bei 105° getrocknete Substanz und ist aus den Zahlen zu ersehen, daß sie auf eine Verbindung stimmen von der Zusammensetzung

$$(C_4H_8O_3N_2)_5\,2\,H_3PO_4\,22\,WO_3.$$

Der Wassergehalt beträgt im Mittel 3 %, entsprechend einem Gehalt von 10 Molekülen.

Digitized by Google

Es ergaben:

Substanz *a*: 1·7711 *g*...0·2704 *g* CO_2, 0·1302 *g* H_2O.
Substanz *b*: 2·1700 *g*...0·3255 *g* CO_2, 0·1556 *g* H_2O.
Substanz *c*: 0·9455 *g*...0·1437 *g* CO_2, 0·0678 *g* H_2O.
0·7956 *g* ergaben 0·6722 *g* WO_3, 0·0304 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *d*: 1·5377 *g*...0·2341 *g* CO_2, 0·1015 *g* H_2O.
0·9877 *g* ergaben 0·8385 *g* WO_3, 0·0354 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *e*: 0·9462 *g*...0·1255 *g* CO_2. 0·6850 *g* H_2O.
0·8518 *g* ergaben 0·743 *g* WO_3, 0·03 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *f*: 0·6404 *g*...0·1025 *g* CO_2, 0·0404 *g* H_2O.
0·6246 *g* ergaben 0·5308 *g* WO_3, 0·0216 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *g*: 1·5622 *g*...0·1272 *g* CO_2, 0·1950 *g* H_2O.
Substanz *h*: 1·9781 *g*...0·1188 *g* CO_2, 0·1943 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	C	H	P_2O_5	WO_3
Substanz *a*	4·164	0·817	—	—
» *b*	4·091	0·797	—	—
» *c*	4·145	0·796	2·44	84·48
» *d*	4·152	0·733	2·285	84·89
» *e*	3·618	0·804	2·245	87·22
» *f*	4·364	0·701	2·205	84·98
» *g*	2·221	1·102	2·123	85·03
» *h*	1·63	1·09	2·203	83·62
Berechnet für $(C_4H_8O_3N_2)_5 2H_3PO_4 22WO_3$.	4·026	0·772	2·382	85·46

Die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse ergab in

5 cm^3 der Lösung in H_2O einen Rückstand von 0·34 *g*, entsprechend einer Löslichkeit von 6·8 Teilen in 100 Teilen H_2O;
in absolutem Alkohol löst sich 1 Teil in $1^1/_2$ Teilen zu einer schwach getrübten Lösung;
in 50prozentigem Alkohol löst sich 1 Teil in 0·25 Teilen zu einer stark opaleszenten Lösung.

Dies Verhalten entspricht einer Löslichkeit von

60 Teilen in 100 Teilen absoluten Alkohols und
400 » » 100 » 50prozentigen Alkohols.

Endlich wurde auch diesmal noch wie bei Glycocoll zur Feststellung der Löslichkeit bei höherer Temperatur auf gleiche Weise (bei 25° im Thermostaten) bei

20·4624 *g* Lösung ein Rückstand von 0·515 *g* erhalten, was einer Löslichkeit von 8·386 Teilen in 100 Teilen H_2O von 25° entspricht.


Digitized by Google

V. Asparaginsäurephosphorwolframat.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde dasselbe Verfahren wie bei der Asparaginverbindung beibehalten. Auch hier mußte zur Erzielung der Kristallisation bis zum Beginn einer Kristallhaut eingedampft werden. Die auf diese Weise gewonnenen Kristalle, die unter dem Mikroskop deutlich abgestumpfte Oktaeder erkennen lassen, wurden aus Wasser umkristallisiert (Substanz *a*), hierauf nach weiterem Umkristallisieren aus Wasser (Substanz *b*) untersucht, endlich noch dreimal umkristallisiert und die demnach sechsmal umkristallisierte Substanz (Substanz *c*) analysiert. Eine neuerlich auf demselben Weg erfolgte Darstellung (Substanz d_1) erwies sich als identisch. Um zu erfahren, ob nicht etwa organische Substanz der Verbrennung entgeht, wurde diese letztere Substanz mit CuO gemischt verbrannt (Substanz d_2) und dies nach nochmaligem Umkristallisieren (Substanz *c*) wiederholt.

Erwähnt sei noch, daß der Wassergehalt der lufttrockenen Substanz im Mittel zirka $7^1/_2\,^0/_0$ betrug, was einen Gehalt von 24 Molekülen H_2O in der unten angeführten Verbindung ergibt. Dieser hohe Wassergehalt entspricht auch dem beobachteten hohen Kristallwassergehalt der anorganischen Phosphorwolframate der Zusammensetzung 20 bis $22\,WO_3$.

Die Formel der Verbindung läßt sich nicht einwandfrei auf eine einzelne zurückführen — wie bereits eingangs erwähnt — da bei dem hohen Molekulargewicht und dem geringen Gehalt an P_2O_5, N, H und C gegenüber dem beträchtlichen WO_3-Gehalt schon kleine Differenzen in der Analyse, beziehungsweise in der Zusammensetzung andere Molekularformeln ergeben. Die gefundenen Werte lassen daher mit relativ gleicher Berechtigung auf eine der drei folgenden Formeln schließen:

I .... $(C_4H_7NO_4)_4\,2\,H_3PO_4\,20\,WO_3$,

II .... $(C_4H_7NO_4)_4\,2\,H_3PO_4\,21\,WO_3$,

III .... $(C_4H_7NO_4)_4\,2\,H_3PO_4\,22\,WO_3$.

Von der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben

Digitized by Google

Substanz *a*: 2·3429 *g*...0·2942 *g* CO_2, 0·1261 *g* H_2O.
Substanz *b*: 1·3269 *g*...0·1610 *g* CO_2, 0·0715 *g* H_2O.
0·8802 *g* ergaben 0·7581 *g* WO_3, 0·0294 *g* $Mg_2P_2O_7$.
Substanz *c*: 1·9059 *g*...0·2411 *g* CO_2, 1·1110 *g* H_2O.
2·5041 *g* ergaben 1·015% N.
Substanz d_1: 2·3996 *g*...0·2990 *g* CO_2, 0·1313 *g* H_2O.
2·1820 *g* ergaben 0·976% N.
Substanz d_2: 3·0619 *g*...0·3844 *g* CO_2, 0·1793 *g* H_2O.
4·6294 *g* ergaben 0·5812 *g* WO_3.
Substanz *e*: 2·2557 *g*...0·2783 *g* CO_2, 0·1289 *g* H_2O,
1·7085 *g* ergaben 1·485 *g* WO_3, 0·053 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	C	H	N	P_2O_5	WO_3
Substanz *a*	3·425	0·598	—	—	—
» *b*	3·309	0·599	—	2·231	86·13
» *c*	3·45	0·647	1·015	—	—
» d_1..........	3·43	0·61	0·976	—	—
» d_2..........	3·51	0·65	—	—	86·30
»	3·365	0·635	—	2·278	86·38
Berechnet für I.......	3·577	0·638	1·064	2·645	86·44
» » II.......	3·429	0·612	1·003	2·536	87·00
» » III.......	3·292	0·587	0·963	2·435	87·52

Die Löslichkeitsbestimmung ergab eine Lösung von

1 Teil in 0·42 Teilen absoluten Alkohols (Lösung stark getrübt) und von
1 » in 0·25 » 50prozentigen Alkohols (Lösung stark getrübt),

ferner einen Trockenrückstand von 0·15 *g* aus 5 cm^3 der Lösung in Wasser.

Diese Ergebnisse entsprechen einer Löslichkeit von

3 Teilen in 100 Teilen Wasser,
23·8 » » 100 » absoluten Alkohols und
400 » » 100 » 50prozentigen Alkohols.

VI. Glutaminsäurephosphorwolframat.

Wenn man in einer 50prozentigen Phosphorwolframsäurelösung reine Glutaminsäure im Verhältnis 1 : 10 durch Erwärmen zur Lösung bringt, hierauf etwas eindampft und über Schwefelsäure evakuiert, so zeigt sich nach etwa 24stündigem Stehen eine flockige, unfiltrierbare Ausscheidung und bei weiterem Stehen bildet sich eine gallertartige Masse. Nach

Digitized by Google

einigen Tagen bemerkt man in derselben die Bildung meist würfelförmiger Kristalle, in welche schließlich die ganze Masse übergeht. Diese Kristallisation zeigt die größte Ähnlichkeit mit gewissen Phosphorwolframsäuren auch darin, daß sie an der Luft leicht verwittert. Diese erhaltenen Kristalle wurden abgesaugt, ein Teil davon für Analyse verwendet (Substanz *a*), der Rest umkristallisiert und nun wurde die Substanz nach jedesmaligem Umkristallisieren einer neuerlichen Analyse unterzogen (II. Kristallisation, Substanz *b*; III. Kristallisation, Substanz *c*; IV. Kristallisation, Substanz *d*; V. Kristallisation, Substanz *e*), um zu erfahren, ob und inwieweit durch die Umkristallisation Veränderungen in der Zusammensetzung eintreten. Wie die Analysen erweisen, ließ sich eine Verbindung konstanter Zusammensetzung auf diese Weise nicht isolieren. Es zeigte sich außerdem, daß der Kohlenstoffgehalt durch das Umkristallisieren nicht — wie zu erwarten ist — nach einer Richtung hin geändert wurde, sondern das eine Mal zu-, das andere Mal abnimmt. Dieses Verhalten könnte auf das Auskristallisieren isomorpher Gemenge, sei es reiner Glutaminsäure oder Glutaminsäurephosphorwolframates mit freier Phosphorwolframsäure hindeuten. Da Glutaminsäure in absolutem Alkohol schwer, Phosphorwolframsäure dagegen leicht löslich ist, war anzunehmen, daß durch fraktionierte Lösung Isolierung der Bestandteile eintreten würde, falls nur Gemenge von freier Glutaminsäure und Phosphorwolframsäure vorliegen. Nachdem sich nun die kristallisierte Substanz in absolutem Alkohol leicht und vollständig löste — 1 Teil der Substanz löst sich in $^1/_2$ Teil absoluten Alkohols — scheint in den Kristallisationen die Glutaminsäure nicht als solche, sondern als Phosphorwolframat vorzuliegen. Hinsichtlich ihrer variablen Zusammensetzung ist es dann am naheliegendsten, anzunehmen, daß dieses Phosphorwolframat mit der überschüssigen Phosphorwolframsäure isomorphe Gemenge zu bilden vermag. Um dem Einwande zu begegnen, daß bei der Auflösung des kristallisierten Präparates durch den Wassergehalt desselben eine Auflösung der eventuell enthaltenen freien Glutaminsäure bewirkt wird, wurden 2 *g* der bei 105° durch 6 Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz mit 2 cm^3

Digitized by Google

absoluten Alkohols digeriert. Da die entstehende Lösung durch Suspendierung feiner Partikelchen milchig trüb erschien, wurde abfiltriert, wobei es sich zeigte, daß auch hier der allergrößte Teil der Substanz — bis auf Spuren — in Lösung gegangen war. Der unlösliche Anteil war kaum wägbar und bestand nicht aus Glutaminsäure.

Von der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben:

Substanz *a*:	2·5756 *g*...0·0734 *g*	CO_2,	0·1074 *g* H_2O.
» *b*:	2·0912 *g*...0·2077 *g*	»	0·1348 *g* »
» *c*:	2·4712 *g*...0·1667 *g*	»	0·1364 *g* »
» *d*:	2·6548 *g*...0·1815 *g*	»	0·1235 *g* »
» *e*:	2·5754 *g*...0·1586 *g*	»	0·1200 *g* »

Nimmt man an, daß in den untersuchten Substanzen das Verhältnis von $P_2O_5 : WO_3$ der Duodecimverbindung entspricht ($H_3PO_4 12 WO_3$), so berechnet sich aus den Substanzen mit kleinstem, respektive größtem Kohlenstoffgehalt (*a*—*b*), daß auf 1 Molekül $H_3PO_4 12 WO_3$ für *a*...0·83, für *b*...0·39 Moleküle Glutaminsäure kommen. Es würde sich demnach ergeben für *a* eine Verbindung der approximativen Zusammensetzung

$$(C_5H_9NO_4)3(H_3PO_4 12 WO_3) \qquad \text{I)}$$

und für *b* eine solche der Zusammensetzung:

$$(C_5H_9NO_4)_3 2(H_3PO_4 12 WO_3). \qquad \text{II)}$$

In 100 Teilen ergeben:

	C	H_2O
a.......................	0·777	0·4633
b.......................	2·705	0·7163
c.......................	1·84	0·6133
d.......................	2·207	0·517
e.......................	1·68	0·9104
Demnach berechnet für I ...	0·682	0·206
II ...	2·901	0·535

VII. Versuche mit Tyrosin.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die Versuche mit Tyrosin und Leucin angeführt.

Digitized by Google

Bringt man 1 *g* Tyrosin in 20 *g* einer 50prozentigen Phosphorwolframlösung durch Erwärmen zur Lösung, so tritt eine Braunfärbung der ursprünglich meist farblosen, manchmal bläulichen Lösung ein. Nach dem Erkalten tritt auch bei mehrtägigem Stehen keine Kristallisation ein, wohl aber bemerkt man das Entstehen einer schmutzigbraunen, flockigen, amorphen Ausscheidung, die auch unter dem Mikroskop keine kristallinische Struktur erkennen läßt. Das Filtrat zeigt selbst nach starker Einengung keine Kristallisation. Bis zur Trockene eingedampft, erhält man einen orangegelben bis braunen, an der Oberfläche lackartigen Rückstand. Derselbe erwies sich als ein Gemenge von Tyrosin und Phosphorwolframsäure. Mit Alkohol-Äther angerührt, bleibt nämlich ein geringer unlöslicher Anteil, der, abfiltriert und mit Äther-Alkohol bis zum Verschwinden der Wolframreaktion (mit Zn+HCl) nachgewaschen, nadelförmige Kristalle vom Habitus des Tyrosin erkennen ließ. Der Umstand, daß sie einen Schmelzpunkt von 230° aufwiesen sowie aus Platinblech ohne Rückstand verbrannten, bestätigte deren Identität mit Tyrosin. Die trübe Äther-Alkohollösung endlich, zur Trockene eingedampft, erwies sich als reine Phosphorwolframsäure. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches führten zu gleichen Resultaten.

VIII. Versuche mit Leucin.

1 *g* Leucin, in 20 *g* 50prozentiger Phosphorwolframsäurelösung heiß gelöst, gibt nach dem Erkalten der gelbbräunlichen Lösung eine amorphe, fast ölige Ausscheidung von gleicher Farbe und eine überstehende bläulich gefärbte Flüssigkeit, die abgegossen wurde und sich als Phosphorwolframsäurelösung erwies. Die ölige Schicht gibt auch nach tagelangem Stehen keine Kristalle und erstarrt beim Belassen im Vakuum schließlich zu einer amorphen, hornartigen, braun gefärbten Masse. Dieselbe enthält zwar organische Substanz neben Phosphorwolframsäure, da sie jedoch auch bei wiederholten Versuchen nicht in kristallisierte Form übergeführt werden konnte, so fehlte jeder Anhaltspunkt hiefür, ob hier eine Verbindung oder nur ein Gemenge vorliegt.

Digitized by Google

Zu den gleichen Resultaten bezüglich des Leucins und Tyrosins sind — wie bereits einleitend erwähnt — auch Schulze und Winterstein gekommen.

Von vielen Forschern, so u. a. von Kossel und Kutscher,[1] wurden allerdings in den Fällungen der hydrolysierten Eiweißstoffe mit Phosphorwolframsäure Tyrosin und Leucin vorgefunden und im hiesigen Institut ist dieses mehrfach bestätigt worden. Zur Erklärung dieser mit den negativen Ergebnissen Schulze's und Winterstein's sowie den vorliegenden Untersuchungen scheinbar im Widerspruch befindlichen Tatsache ziehen die letzteren die wiederholt gemachte Beobachtung heran, daß Substanzen, die im reinen Zustande mit gewissen Reagenzien keine Fällungen geben, doch bei Gegenwart fällbarer Substanzen in die Fällungen derselben partiell mit eingehen. Nach den neueren Anschauungen dürften in solchen Fällen feste Lösungen vorliegen.

Da möglicherweise auch noch andere Aminoderivate sich gegenüber fällbaren Phosphorwolframaten dem Leucin und Tyrosin ähnlich verhalten, manche wieder — wie bereits bei den Versuchen mit Glutaminsäure ausgeführt wurde — zur Bildung von isomorphen Gemengen neigen, erscheint die Methode der direkten Abtrennung und Isolierung gewisser Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe durch Phosphorwolframsäure unsicher.

---

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. XXXI, p. 165.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über den Phosphorgehalt von Hühnereiweiß

von

Karl Kaas.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Gelegentlich der Darstellung von kristallisiertem Hühnereiweiß aus frischen Eiern nach dem Verfahren von Hofmeister[2] sowie Hopkins und Pinkus[3] und nachfolgendem Desamidieren dieses so gereinigten Eiweißes mit Eisessig und Nitrit untersuchte ich das Produkt auf seine Zusammensetzung und fand unter anderem in diesem desamidierten Eiweiß 2·42% Phosphor. Da nun über einen Phosphorgehalt des Hühnereiweißes bisher nichts bekannt war, so untersuchte ich auch das Ausgangsmaterial auf einen Phosphorgehalt, den ich zu 0·919% fand. Dieser große Unterschied im desamidierten und

---

1 Nach den von Herrn Kaas hier mitgeteilten Analysen kann es als feststehend angenommen werden, daß das kristallisierte Ovalbumin sehr häufig Phosphor enthält, dessen Menge wechselt. Wahrscheinlich hat Rasse und Futter der Hühner hierauf Einfluß. Ob nun der Phosphorgehalt einer Verunreinigung entstammt, die auch nach dem bisher üblichen Verfahren nicht zu beseitigen ist, und das Ovalbumin im ideal reinen Zustand phosphorfrei ist oder ob dieses konstitutionell Phosphor enthält, ist schwer zu entscheiden. Ich halte es aber für nicht unwahrscheinlich, daß letzteres zutrifft, daß der Phosphorgehalt aber je nach Umständen wechseln kann. Es würde dann für den Phosphor dasselbe gelten, was für die stickstoffhaltigen primären Spaltungsstücke schon beobachtet worden ist, daß deren Menge wechseln kann. Vor einiger Zeit habe ich ja gefunden, daß im Caseïn der Gehalt an Glycocoll und Alanin sehr differiert, und E. Abderhalden und O. Rostoski haben mitgeteilt, daß die Zusammensetzung der »Edestine« wechselt. Skraup.

2 Zeitschr. für physiolog. Chemie, XIV, p. 165.

3 Chemisches Zentralblatt, 1898, II, p. 436.

Digitized by Google

unveränderten Eiweiß legte die Möglichkeit nahe, daß die verwendeten Chemikalien, Eisessig sowie Nitrit oder auch das zur Reinigung des Eiweißes verwendete Ammonsulfat, phosphorhaltig sein konnten.

Das Ammonsulfat wurde in einer Menge von 100 *g* fraktioniert umkristallisiert und die von der dritten Fraktion verbleibende Mutterlauge auf Phosphorsäure geprüft, doch vollkommen ergebnislos. Auch der verwendete Eisessig sowie das Nitrit erwiesen sich als vollkommen phosphorfrei. Da ich nun aus 200 *g* meines kristallisierten Eiweißes (dem nach der Wasserbestimmung und Bestimmung des Ammonsulfatgehaltes 100 *g* reines kristallisiertes Ovalbumin entsprechen) 46 *g* trockenes desamidiertes erhielt und das unveränderte Albumin 0·919%, das desamidierte 2·42% Phosphor, so kann man wohl annehmen, daß eine Anreicherung des Phosphorgehaltes stattgefunden habe.

Zur weiteren Feststellung des Phosphorgehaltes wurde eine weitere Quantität kristallisiertes Hühnereiweiß nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt und von den einzelnen Fällungen mehrere untersucht und hiebei anfänglich ein sehr hoher (3·06%) Phosphorgehalt festgestellt, der jedoch bei weiterer Umfällung bei der siebenten Fraktion auf 1·73% Phosphorgehalt gesunken war.

Nun untersuchte ich rohes, im Exsikkator getrocknetes Eiereiweiß aus einem ganz frischen Ei (das noch warm vom Dotter getrennt wurde) auf seinen Phosphorgehalt, der zu 0·155% Phosphor gefunden wurde. Ein von demselben Huhn am anderen Tage gelegtes Ei ließ ich fast einen Monat liegen, trennte dann Dotter und Eiweiß voneinander und verfuhr wie oben. Der Phosphorgehalt in diesem Eiweiß fand sich zu 0·228%.

Schließlich untersuchte ich noch zwei durch die Gefälligkeit von Herrn Hofrat Ludwig in Wien mir überlassene Proben von reinem Eiereiweiß auf ihren Phosphorgehalt und fand in dem einen keinen, im zweiten 0·352% Phosphor.

Die erste der beiden Proben war nach dem älteren, von Hammarsten angegebenen Verfahren hergestellt, die zweite nach dem auch von mir benutzten Hofmann-Pinkus'schen. Nur

Digitized by Google

wurde das kristallisierte Eiweiß schließlich noch durch Dialyse von Ammonsulfat befreit und der Inhalt des Dialysators schließlich im Vakuum bei 40° eingedampft und getrocknet.

Ich spreche auch an dieser Stelle Herrn Hofrat Ludwig den ergebensten Dank aus.

Der Gehalt des Ovalbumins an Phosphor scheint demnach ein sehr schwankender zu sein. Freilich zeigt der Versuch mit dem Roheiweiß, daß durch längeres Liegen eine Zunahme des Phosphorgehaltes im Eiklar stattfindet, was nur durch Diffusion aus dem Dotter erklärlich ist.

Experimenteller Teil.

Die Herstellung des kristallisierten Eiweißes erfolgte, wie schon erwähnt, nach dem von Hopkins und Pinkus abgeänderten Hofmeister'schen Verfahren. Das beim Stehen aus der halbgesättigten Ammonsulfatlösung ausgeschiedene kristallisierte Eiweiß wurde vor der Desamidierung dreimal hintereinander in Wasser wieder gelöst und nach Zusatz von gesättigter Sulfatlösung auskristallisieren gelassen, sodann scharf abgepreßt. Die so gewonnenen gelblichen hornartigen Stücke wurden zur Ermittlung des Gehaltes an reinem kristallisierten Eiweiß auf ihren Wassergehalt durch Trocknen bei 135° im Vakuum, auf den Ammonsulfatgehalt durch Destillieren mit Magnesiumoxyd und Titrieren des Ammoniaks im Destillat mit $^1/_{10}$normaler Säure geprüft. Ersterer betrug 32·40% Wasser, letzterer 15·73% Ammonsulfat.

Das Trocknen aller zur Analyse dienenden Substanzen geschah zumeist im Vakuum bei 135°. Desamidiert wurde folgendermaßen: Dreimal 25 *g* des oben beschriebenen Eiweißes wurden in mit Kohlensäure gefülltem Fünfliterkolben mit 250 *g* Wasser gelöst und je 20 *g* in Wasser gelöstes Natriumnitrit und mit demselben Volumen verdünnte reine Essigsäure auf einmal zugegeben. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein gelber Körper aus unter starkem Steigen der Masse. Nachdem ein weiteres Steigen der Flüssigkeit nicht mehr beobachtet werden konnte, wurde am Wasserbade bis zum Aufhören des Schäumens weiter erwärmt, der abgeschiedene gelbe Körper abgesaugt, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der

Digitized by Google

Schwefelsäurereaktion gewaschen, die rückständige Masse noch dreimal mit heißem Wasser angerührt und abgesaugt, bis nichts mehr in Lösung ging (im ganzen taten dies 10%), und dann je zweimal mit Alkohol und Äther vollkommen erschöpft. Ausbeute an reinem, trockenen, desamidierten Eiweiß 18 *g*.

Die Phosphorbestimmungen wurden durch Schmelzen der Substanz mit Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel, Lösen der Schmelze in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure, Fällen mit molybdänsaurem Ammon und Überführung des Molybdatniederschlages in phosphorsaure Ammonmagnesia ausgeführt.

Zwischen den einzelnen Phosphorbestimmungen wurden mehrmals der Kontrolle wegen blinde Versuche mit dem verwendeten Nickeltiegel und dem verwendeten Natriumsuperoxyd sowie den andern Reagenzien gemacht, die jedoch stets negativ verliefen.

Phosphorbestimmungen.

I. 0·7295 *g* im Vakuum bei 135° getrocknete Substanz gaben 0·0635 *g* $Mg_2P_2O_7$.

II. 1·4887 *g*, ebenso getrocknet, 0·1256 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I	II
P	2·42	2·35

Die ausgeführten Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

I. 0·1621 *g*, im Vakuum bei 135° getrocknet, gaben 0·3027 *g* CO_2 und 0·0998 *g* H_2O.

II. 0·1453 *g*, getrocknet wie oben, gaben 0·2681 *g* CO_2 und 0·0886 H_2O; 0·1090 *g*, getrocknet wie oben, gaben bei 16° und 741·5 *mm* Barometerstand 14·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I	II
C	50·93	51·49
H	6·89	6·98
N	14·95	—

Digitized by Google

Von dem zur Desamidierung verwendeten Eiweiß wurde ein kleiner Teil, um ihn analysenrein zu erhalten, mit Alkohol denaturiert, und zwar so, daß eine konzentrierte wässerige Lösung des Eiweißes in viel frisch destillierten Alkohol gegossen, 12 Stunden stehen gelassen, abgesaugt und der Rückstand auf dem Filter erst oftmals mit kaltem, dann mit kochendem Wasser gewaschen wurde. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum bei 135° getrocknet.

I. 2·6505 *g* gaben 0·0875 *g* $Mg_2P_2O_7$.
II. 0·8364 *g* gaben 0·0267 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I	II
P	0·919	0·890

Um jeden Zweifel auszuschließen, daß wirklich Phosphor vorhanden ist, wurde in dem durch »Desamidierung« erhaltenen Produkte auf Kieselsäure und auf Arsen geprüft.

2 *g*, mit 30 *g* Superoxyd oxydiert, in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und getrocknet, hinterließen beim Aufnehmen mit Wasser nicht den geringsten Rückstand. Es ist also Kieselsäure nicht vorhanden.

Das Filtrat von der Kieselsäure wurde mit Schwefeldioxyd gesättigt, einige Zeit erwärmt und anhaltend mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es entstand eine schwärzliche Fällung, vermutlich Schwefelnickel. Diese wurde wiederholt mit warmem Ammoniumcarbonat ausgezogen. Die Filtrate wurden angesäuert, sie blieben ganz klar und auch dann, als längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde.

Zur weiteren Orientierung wurde neuerdings eine Darstellung von kristallisiertem Hühnereiweiß vorgenommen, und zwar wurde so gearbeitet, daß das Verhältnis vom Gewicht des scharf abgesaugten Eiweißes zum Gewicht der Ammonsulfatmutterlauge durchschnittlich 1 : 10 bis 1 : 12 war. Die Umfällung mit Ammonsulfat wurde siebenmal wiederholt und die dritte, fünfte, sechste und siebente Fällung auf den Gehalt an Phosphor geprüft. Der zur Analyse bestimmte Anteil wurde bei den Fällungen 3 und 5 mit Alkohol denaturiert (Eingießen der konzentrierten wässerigen Eiweißlösung in starken Alkohol u. s. w., wie schon oben erwähnt), bei der sechsten und

Digitized by Google

siebenten Fällung durch Eingießen der konzentrierten wässerigen Lösung in siedend heißes Wasser, Absaugen, heißes Nachwaschen und zweimaliges weiteres Anrühren und Waschen mit siedendem Wasser denaturiert.

Die so erhaltenen Substanzen wurden zur Analyse im Vakuum bei 140° getrocknet.

Fällung:

III. 0·8135 *g* gaben 0·0896 *g* $Mg_2P_2O_7$.
V. 1·3606 *g* gaben 0·1411 *g* $Mg_2P_2O_7$.
VI. 0·9416 *g* gaben 0·0777 *g* $Mg_2P_2O_7$.
VII. 0·7330 *g* gaben 0 0455 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	III	V	VI	VII
P..........	3·07	2·88	2·30	1·73

Untersuchung von rohem Eiereiweiß auf seinen Phosphorgehalt.

Von einem ganz frisch gelegten, noch warmen Hühnerei wurde Eiklar und Dotter sorgfältig voneinander getrennt und ersteres zunächst im Exsikkator über Schwefelsäure eingetrocknet (feucht wog es 34 *g*, trocken 4·3 *g*).

Davon gaben 2·5323 *g*, im Vakuum bei 140° getrocknet, 0·0141 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden
P............	0·155

Von einem zweiten vom selben Huhn stammenden, einen Monat gelegenen Ei wurde das Eiweiß, genau ebenso behandelt, zur Analyse verwendet.

1·612 *g*, bei 140° getrocknet, 0·0129 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden
P............	0·228

Digitized by Google

In den von Herrn Hofrat Prof. Ludwig überlassenen zwei Eiweißproben fand ich in der ersten gar keinen Phosphor, die zweite gab nach dem Trocknen bei 130° folgendes Resultat:

1·148 *g* Substanz gaben 0·0145 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden
P............	0·352

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. V. HEFT.

JAHRGANG 1906. — MAI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE



WIEN, 1906.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 5. Heftes, Mai 1906, des CXV. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 3 K 20 h — 3 M 20 pf.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. V. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Darstellung des Chlorhydrins, des Oxyds und eines ungesättigten Alkohols aus dem normalen biprimären Dekamethylenglykol (Dekan-1, 10-diol)

von

Leo Alberti und **Bronislav Smieciuszewski.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Adolf Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Das Ziel der vorliegenden auf Anregung Prof. Lieben's ausgeführten Arbeit war, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen aus Glykolen, deren Alkoholgruppen CH_2OH durch mehr als vier Methylengruppen voneinander getrennt sind, durch Chlorwasserstoff ein Chlorhydrin und aus diesem durch Natriumhydroxyd das Oxyd darstellbar ist. Wir gingen hiebei von dem durch Reduktion des Sebacinsäureamids dargestellten Dekamethylenglykol (Dekan-1, 10-diol) aus. Bei der Darstellung des Dekamethylenglykols nach Scheuble[1] machten auch wir die Erfahrung, daß bei nicht vollständiger Verseifung des der Reduktion entgangenen Sebacinsäureamids dieses bei der Destillation des Reduktionsproduktes im Vakuum als braune Masse zurückbleibt, aus welcher man das Glykol nur zum geringen Teil durch Destillation gewinnen kann. Um wenigstens einen Teil des Glykols aus dem Destillationsrückstand zu erhalten, versuchten wir den Destillationsrückstand wieder in Amylalkohol aufzunehmen und dann mit Petroläther zu versetzen. Dabei fielen zuerst braune Flocken aus, die

[1] Monatshefte für Chemie, 24, p. 618 (1903).

Digitized by Google

wahrscheinlich das Amid und dessen Zersetzungsprodukte sind, welche abfiltriert wurden. Durch abermaliges Versetzen mit Petroläther fiel ziemlich reines Glykol aus, das wegen der nur mehr geringen Beimengung von Amid leicht durch Destillation gereinigt werden konnte. Übrigens wird die störende Verunreinigung des Rohglykols mit Sebacinsäureamid vermieden, wenn man nach Angabe von Scheuble das der Reduktion entgangene Amid durch zehnstündiges Kochen in alkalischer Lösung verseift.

Darstellung des Chlorhydrins.

Wir versuchten zuerst trockenes Salzsäuregas auf das geschmolzene Glykol (Schmelzpunkt 70°) einwirken zu lassen, nahmen jedoch davon Abstand, da das geschmolzene Glykol sehr zähflüssig ist und ein Einleiten von Chlorwasserstoff bei der geringen Menge Glykol (25 *g*), die uns zur Verfügung stand, nicht vorteilhaft erschien. Daher modifizierten wir die Darstellung in der Weise, daß wir konzentrierte Salzsäure auf das Glykol einwirken ließen, wodurch zwar die Ausbeute wahrscheinlich eine geringere ist als bei der Einwirkung von trockenem Salzsäuregas, anderseits aber die Möglichkeit einer Bildung von Dichlorid durch die Anwesenheit von viel Wasser fast ausgeschlossen ist. Ferner gelang es uns, das unverändert gebliebene Glykol ohne Verlust zurückzugewinnen, wodurch diese Darstellungsweise der anderen unbedingt vorzuziehen ist.

25 *g* Glykol wurden mit der zehnfachen Menge Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·19 auf dem Wasserbade zirka vier Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann erkalten gelassen und mit Pottasche übersättigt, der Kolbeninhalt mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Der Hauptanteil ging bei 164 bis 165° bei 20 *mm* Druck über, wurde jedoch immer durch Glykol, das bei diesem Druck zwar zirka bei 190° siedet, jedoch bei 165° schon sehr flüchtig ist, verunreinigt und konnte nur durch wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt werden. Um diese umständliche Reinigung des Chlorhydrins zu umgehen, versuchten wir das Chlorhydrin vom Glykol durch die Unlös-

Digitized by Google

lichkeit des letzteren in Petroläther zu trennen. Dabei fanden wir, daß Chlorhydrin in Petroläther leicht löslich sei, und konnten so das unverändert gebliebene Glykol ohne Verlust zurückgewinnen. Das Chlorhydrin ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther leicht, in Wasser fast unlöslich. Siedepunkt 164° bis 165° (20 *mm* Druck). Der Destillationsrückstand ist braun und besitzt einen intensiven, an verbrannten Kautschuk erinnernden Geruch, welchen auch das gereinigte Chlorhydrin nach einigen Wochen unter leichter Bräunung annimmt. Ausbeute zirka 50% der theoretischen, d. i. 14 *g*.

Zur Identifizierung des bei 164° siedenden Körpers wurde die Elementaranalyse, die Halogenbestimmung nach Carius und eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gemacht.

Chlorbestimmung.

I. 0·322 *g* Substanz ergaben 0·2385 *g* AgCl.
II. 0·225 *g* Substanz ergaben 0·16575 *g* AgCl.

In 100 Teilen enthielt die Substanz:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{10}H_{21}OCl$
Cl	18·32	18·22	18·40

Elementaranalyse.

0·125 *g* Substanz ergaben 0·2848 *g* CO_2 und 0·125 *g* H_2O.

In 100 Teilen enthielt der Körper:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}OCl$
C	62·13	62·22
H	11·12	11·00
O	8·48	8·38
Cl	18·27	18·40

Digitized by Google

Molekulargewichtsbestimmung.

Als Konstante des Apparates wurde gefunden 1228.

0·011 *g* Chlorhydrin wurden zur Bestimmung verwendet und ergaben einen Druckunterschied von 72 *mm*. Daraus ergibt sich als Molekulargewicht des Körpers:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{21}OCl$
187	192·66

Aus der Chlorbestimmung und Elementaranalyse ist ersichtlich, daß sich kein Dichlorid gebildet hat.

Darstellung des Dekamethylenoxyds.

Bei der Einwirkung von festem Natriumhydroxyd auf das Chlorhydrin können je nach der Abspaltung von HCl zwei Körper resultieren.

I. $CH_2—CH_2—CH_2—CH\,H—CH_2\,Cl$ | $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$ →

→ $CH_2—CH_2—CH_2—CH=CH_2$ | $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OH$

II. $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2\,Cl$ | $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2\,O\,H$ →

→ $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ | $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ >O [1]

[1] Man könnte sich auch vorstellen, daß das erste Produkt der Einwirkung der ungesättigte Alkohol ist, daß derselbe aber teilweise eine Umlagerung erleidet, indem das O und H des Hydroxyls sich an die Doppelbindung in der Weise anlagert, daß ein ringförmiges Oxyd entsteht, welchem die Formel II oder III zukäme:

II. $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ | $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ >O oder III. $CH_2—CH_2—CH_2—CH(CH_3)$ | $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2$ >O

Ad. Lieben.

Digitized by Google

Verschiedene Versuche ergaben, daß immer beide Körper entstehen, wobei jedoch das Oxyd als Hauptprodukt und der ungesättigte Alkohol je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Menge auftritt.

15 *g* Chlorhydrin wurden mit einem großen Überschuß von fein gepulvertem, kurz vorher frisch geschmolzenem Natriumhydroxyd im Silberkolben über freier Flamme destilliert. Das Destillat ergab einen bei 181° und einen bei 234° bis 238° siedenden Körper. Die Ausbeute des bei 181° siedenden Körpers war zirka 3·8 *g*. Bei den weiteren Darstellungen, in welchen wir das Ätznatron mit frisch geglühtem Sande verdünnten und langsam destillierten, erzielten wir etwas bessere Resultate.

Untersuchung des bei 181° siedenden Körpers.

Dieser wurde zur Reinigung nochmals destilliert. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. 0·153 *g* Substanz ergaben 0·431 *g* CO_2 und 0·187 *g* H_2O.
II. 0·183 *g* Substanz ergaben 0·5145 *g* CO_2 und 0·21225 *g* H_2O.

In 100 Teilen enthielt die Substanz:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$
C	76·79	76·66	76·80
H	13·58	12·89	12·82
O	9·63	10·45	10·38

Zur Untersuchung dieses Körpers wurden folgende Versuche gemacht:

1. Brom wurde nicht addiert, daher besitzt der Körper keine doppelte Bindung.

2. Einwirkung von Zinkäthyl. Zirka 3 *g* des Körpers wurden mit 5 *g* Zinkäthyl (d. i. zirka das Doppelte der theoretischen Menge) gemischt, wobei keine sichtliche Einwirkung stattfand, und dann sechs Stunden im Einschmelzrohr auf zirka 180° erhitzt. Das Rohr wurde geöffnet. Dabei konnte kein Gas-


Digitized by Google

druck konstatiert werden; hierauf wurde der Inhalt vorsichtig in Eiswasser gegossen, wobei sich unter Entwicklung von Äthan reichlich Zinkhydroxyd in Flocken abschied. Die wässerige Lösung wurde mit Äther extrahiert, dieser getrocknet, abgedampft und der Rückstand der Destillation unterworfen. 2·8 *g* des ursprünglichen Körpers (Siedepunkt 181°) wurden zurückgewonnen. Durch diese Reaktion erweist sich die Konstitution des Körpers als eine Dekamethylenkette mit einem Brückensauerstoff.

Das Dekamethylenoxyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich leicht in Äther, Petroläther, Benzol löst, in Wasser aber unlöslich ist. Um die Einwirkung von Wasser und Salzsäure auf das Oxyd zu untersuchen, wurden folgende Versuche gemacht.

Einwirkung von Wasser auf das Oxyd. 3 *g* des Oxyds wurden mit der fünffachen Menge Wasser zirka zehn Stunden im Einschmelzrohr auf 200° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wurde in Äther aufgenommen, dieser getrocknet und abdestilliert. Der Destillationsrückstand, untersucht, ergab, daß alles Oxyd unverändert geblieben war. Es ist daher das Verhalten des Dekamethylenoxyds gegen Wasser (im Gegensatz zu 1, 2-Oxyden) dasselbe wie das von 1, 4- und 1, 5-Oxyden.

Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd. 2 *g* Oxyd wurden zirka zehn Stunden lang der Einwirkung von 10 *g* konzentrierter Salzsäure im Einschmelzrohr bei zirka 110° ausgesetzt. Der Inhalt, der braun gefärbt war, mit Wasser verdünnt, mit Pottasche neutralisiert, mit Äther ausgezogen, der Ätherauszug getrocknet, abdestilliert und der Rückstand der Destillation im Vakuum unterworfen. Das übergehende Destillat sott bei 135° bis 170° bei 24 *mm* Druck, wobei jedoch der weitaus größte Teil bei 170° überging. Im Kolben blieb eine braune Masse zurück. Infolge der geringen Menge konnte an eine fraktionierte Destillation nicht gedacht werden. Nur läßt der Umstand, daß der weitaus größte Teil des Destillats bei 170° überging, vermuten, daß das Destillat vorwiegend aus Chlorhydrin bestehe. Die Bestimmung nach Carius ergab folgende Resultate.

Digitized by Google

Chlorbestimmung.

I. 0·261 *g* Substanz ergaben 0·2375 *g* AgCl.
II. 0·233 *g* Substanz ergaben 0·2045 *g* AgCl.

100 Teile der Substanz enthalten:

	Gefunden		Berechnet als	
	I.	II.	Dichlorid ($C_{10}H_{20}Cl_2$)	Chlorhydrin ($C_{10}H_{21}OCl$)
Cl	22·49	22·68	43·06	18·40

Der Überschuß an Chlor ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß das nicht ausfraktionierte Destillat der Untersuchung unterzogen wurde. Wahrscheinlich sind durch die Einwirkung von Salzsäure unter Druck chlorreichere Produkte (z. B. Dichlorid) in geringer Menge entstanden. Eine Verunreinigung des Destillats durch Salzsäure ist unwahrscheinlich, da sorgfältig mit Pottasche neutralisiert wurde. Auch dieses Verhalten des Dekamethylenoxyds ist demjenigen seiner niederen Homologen analog.

Untersuchung des bei 234° bis 238° siedenden Körpers.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

0·1745 *g* Substanz ergaben 0·4905 *g* CO_2 und 0·2034 *g* H_2O.

100 Teile des Körpers enthielten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}O$
C........	76·62	76·80
H........	12·95	12·82
O........	10·43	10·38

Darstellung des Essigsäureesters.

Da keine genügenden Mengen dieses präsumtiven ungesättigten Alkohols vorhanden waren, um sowohl den Essigester darzustellen als auch die quantitative Bromaddition

Digitized by Google

vorzunehmen, wurde der Essigsäureester dargestellt und dann erst die Bromaddition an diesem gemacht. 2 *g* dieses ungesättigten Alkohols wurden mit zirka der fünffachen der theoretischen Menge, d. i. 13 *g*, Essigsäureanhydrid vermischt, 5 *g* wasserfreies Natriumacetat dazu gegeben und zirka 10 Stunden am Ölbade im zugeschmolzenen Kolben auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen und mit Äther extrahiert, dieser getrocknet, abdestilliert, wobei der Ester bei 242° bis 246° überging. Infolge der geringen Menge des Esters kann dieser Siedepunkt keinen großen Anspruch auf Genauigkeit machen. Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0·145 *g* Substanz ergaben 0·3857 *g* CO_2 und 0·1488 *g* H_2O.

Der Körper enthielt also in 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2$
C	72·56	72·647
H	11·40	11·21
O	16·04	16·143

An diesem Körper wurde nun zur Ermittlung der doppelten Bindung die Bromaddition vorgenommen.

Die Bromlösung wurde mit Thiosulfat gestellt und ergab als Titer 0·0119205. 29·2 cm^3 Bromlösung wurden durch 0·4275 *g* des Körpers addiert. Es wurde also 0·3480786 *g* Brom addiert, während nach Berechnung für eine doppelte Bindung im Körper 0·3451 *g* Brom addiert werden sollten. Nach Berechnung ist der Bromgehalt des Additionsproduktes $C_{12}H_{22}O_2Br_2$ 44·66%, nach dem Versuch 45·14%. Der Körper addiert also 2 Brom, was mit der Auffassung des bei 234° bis 238° siedenden Körpers als ungesättigter Alkohol übereinstimmt.

Kurz zusammengefaßt ergibt die Arbeit folgende Resultate:

Geradeso wie bei Glykolen, deren Hydroxylgruppen durch weniger als vier Methylengruppen voneinander getrennt sind, entsteht durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf

Digitized by Google

Dekan-1, 10-diol das Chlorhydrin. Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das Chlorhydrin entsteht zum größeren Teile ein Oxyd, dessen Eigenschaften den aus 1, 5-Diolen dargestellten Oxyden gleichen, zum Teil ein ungesättigter Alkohol. Die Bedingungen, welche für die Entstehung des Oxyds oder anderseits des Alkohols günstiger sind, konnten wir nicht feststellen, da für solche Versuche immer eine größere Menge Ausgangsmaterial vorhanden sein muß, welche uns jedoch nicht zur Verfügung stand.

Zum Schlusse bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer Hofrat Lieben für die erteilten Ratschläge und auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz und Dr. Scheuble für ihre liebenswürdige Unterstützung wärmstens zu danken.

Digitized by Google

Digitized by Google

Neue Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins.

II.

Über das Drehungsvermögen einiger Cholesten- und Cholestankörper

von

J. Mauthner.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Über das optische Verhalten der nun schon recht zahlreichen Abkömmlinge des Cholesterins, dem bekanntlich ein asymmetrisch gebauter Kohlenwasserstoff zu Grunde liegt,[1] sind bisher nur vereinzelte Angaben vorhanden; die Mehrzahl ist noch nicht optisch untersucht worden. War es nun im Interesse einer genaueren Beschreibung dieser Substanzen von Wichtigkeit, diese Lücke auszufüllen, so mußte dies um so wünschenswerter erscheinen, als die Zahl der beobachteten Fälle von Isomerie immer zunimmt.[2] Ein derartiger Fall lag mir unlängst vor, als sich zeigte, daß bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Cholesterin und auf Cholesterylchlorid ein dem Cholestendichlorid isomerer Körper, das β-Dichlorcholestan, gebildet wird; die Vergleichung der beiden Isomeren mußte sich auch auf das Drehungsvermögen erstrecken. Bei dieser Untersuchung zog ich auch andere Cholesterinderivate heran. Die optische Prüfung aller bisher gewonnenen hiehergehörigen Substanzen war mir nicht möglich; ich beschränkte mich auf die Untersuchung einiger zum Teil neuer, zum Teil längst bekannter Cholestankörper, die sich durch Addition von

---

1 Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, *15*, 89 (1894).

2 Siehe Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, *17*, 595 (1896); Windaus, Berl. Ber., *38*, 3703 (1904); Diels und Abderhalden, Berl. Ber., *39*, 884 (1906).

Digitized by Google

Halogen und Halogenwasserstoff aus den Cholestenkörpern gewinnen lassen, denn es schien mir auch von allgemeinerem Interesse zu sein, zu ermitteln, wie das Drehungsvermögen bei diesen Reaktionen beeinflußt wird.

Daß der Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte durch Anlagerung von Wasserstoff oder umgekehrt der Übergang von einfacher zu doppelter Bindung einen starken Einfluß auf das Drehungsvermögen aktiver Verbindungen ausübt, ist in einer Reihe von Arbeiten durch Walden, Zelinsky, Haller, Rupe, Klages und Sautter festgestellt worden. Auch beim Cholesterin selbst ist dieselbe Erfahrung schon vor längerer Zeit gemacht worden; nach Bondzyński[1] zeigt das Koprosterin, das durch Hydrierung des linksdrehenden Cholesterins im Darme entsteht, Rechtsdrehung.

Über die Änderung des Drehungsvermögens durch Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff ist durch die Untersuchung der Terpene einiges bekannt geworden. Bei den Limonenen wird durch den Übergang in die Chlorhydrate die Drehung stark herabgesetzt, ähnlich durch die Anlagerung von Brom; die Camphene geben Chlorhydrate mit entgegengesetzter Drehungsrichtung etc.

Die folgenden Mitteilungen beziehen sich auf die Anlagerung von Chlor und Brom an Cholesten, Cholesterin, dessen Chlorid und Acetat sowie von Chlorwasserstoff auf die drei erstgenannten Stoffe. Die Ergebnisse finden sich weiter unten in einer Tabelle zusammengestellt. Bei dieser Untersuchung wurde auch ein Fall von Multirotation (Mutarotation) aufgefunden, der in mancher Richtung bemerkenswert erscheint.

Als Lösungsmittel kamen in Anwendung: Äther, Benzol und Chloroform, und zwar so, daß für die zusammengehörigen, d. i. die ungesättigten und die aus ihnen gewonnenen gesättigten, Körper je das gleiche Lösungsmittel diente, um vergleichbare Zahlen zu bekommen.

Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur, zirka 20° C., im Zweidezimeterrohr ausgeführt; in der Mehrzahl der

---

[1] Berl. Ber., *29*, 476 (1896); siehe auch Neuberg, Berl. Ber., *39*, 1155 (1906).

Digitized by Google

Fälle war die Konzentration der Lösungen *(c)* ungefähr = 3. Verwendet wurde ein Landolt'scher Apparat mit dreiteiligem Polarisator nach Lippich, Natriumlicht und ein Strahlenfilter aus gesättigter Lösung von Kaliumbichromat.

1.

a) Cholesterin, $C_{27}H_{44}O$. Lösung in Äther nach Burian.[1]

Für $c = 3\cdot9776—6\cdot0286$; $[\alpha]_D = -29\cdot92°$.

b) Cholesterinchlorhydrat (Chlorcholestanol), $C_{27}H_{45}ClO$.[2]

$c = 1\cdot4018$; $\alpha = +0\cdot16°$; $[\alpha]_D = +5\cdot7°$.

c) Cholesterindichlorid, $C_{27}H_{44}Cl_2O$.[3] Schmelzpunkt 138°. Zur Drehungsbestimmung wurde die Substanz vom Kristallwasser befreit.

$c = 3\cdot164$; $\alpha = -1\cdot84°$; $[\alpha]_D = -29\cdot1°$.

d) Cholesterindibromid, $C_{27}H_{44}Br_2O$. Dieser Körper ist bereits von Wislicenus und Moldenhauer gewonnen worden.[4] In gleicher Weise dargestelltes Dibromid schmolz bei 111 bis 112°; wenig darüber tritt Zersetzung ein. Die Analyse ergab, daß dieses Dibromid im Gegensatz zu dem unter *c)* angeführten Dichlorid kein Kristallwasser enthält.[5]

$c = 3\cdot1728$; $\alpha = -2\cdot64°$; $[\alpha]_D = -41\cdot6°$.

e) Cholestanonol, $C_{27}H_{44}O_2$. Dieser Körper, der sich vom Cholesterin durch den Mehrgehalt von einem Atom O unterscheidet, wurde im Anschluß an die vorigen Bestimmungen

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 555 (1897).

[2] J. Mauthner, Monatshefte für Chemie, *27* (1906).

[3] Mauthner und Suida, ebenda, *15*, 101 (1894).

[4] Annalen, *146*, 178 (1868); siehe auch Windaus, Berl. Ber., *39*, 518 (1906).

[5] Aus der Analyse von Wislicenus und Moldenhauer geht dies nicht sicher hervor; ihre Zahlen fallen zwischen die Werte für $C_{27}H_{44}Br_2O$ und $C_{27}H_{44}Br_2O + H_2O$; überdies ist dort der gefundene Bromgehalt unrichtig gerechnet. Ich fand C = 59·34%; berechnet für $C_{27}H_{44}Br_2O$ 59·52%, für $C_{27}H_{44}Br_2O + H_2O$ 57·61%.


Digitized by Google

untersucht, da auch hier (allerdings wahrscheinlich unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms) eine Lösung der doppelten Bindung erfolgt.[1] Der Schmelzpunkt lag bei 143 bis 144°.

$$c = 1\cdot5888;\ \alpha = -0\cdot1°;\ [\alpha]_D = -3\cdot14°.$$

2.

a) Cholesterylacetat, $C_{29}H_{46}O_2$. Der viermal umkristallisierte Ester schmolz bei 113 bis 114°. Er sowie seine Derivate wurden ebenfalls in Ätherlösung untersucht.

$$c = 3\cdot2072;\ \alpha = -1\cdot91°;\ [\alpha]_D = -29\cdot8°.$$

b) Cholesterylacetatdichlorid, $C_{29}H_{46}Cl_2O_2$.[2] Schmelzpunkt 93 bis 94°.

$$c = 3\cdot2908;\ \alpha = -2\cdot16°;\ [\alpha]_D = -32\cdot8°.$$

c) Cholesterylacetatdibromid, $C_{29}H_{46}Br_2O_2$. Dieser Ester wurde nach den Angaben von Reinitzer[3] dargestellt, aber zunächst dreimal aus einem heißen Gemenge von Benzol und Alkohol (1:9), dann noch, um gute Kristalle zu gewinnen, viermal durch Lösen in Äther und Versetzen mit Alkohol umkristallisiert. Die dabei erhaltenen Kristalle gehören, wie Herr Prof. Dr. F. Becke mir mitzuteilen die Güte hatte, dem monoklinen System an. Daß in diesem Falle nur die eine der von Reinitzer beschriebenen Formen auftrat, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß beim Umkristallisieren ein heißes Lösungsmittel angewendet wurde. Der Schmelzpunkt der Kristalle lag bei 113 bis 114°.

$$c = 3\cdot1136;\ \alpha = -2\cdot81°;\ [\alpha]_D = -45\cdot1°.$$

3.

a) Cholesterylchlorid, $C_{27}H_{43}Cl$. Das Chlorid wurde durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Cholesterin gewonnen[4] und achtmal umkristallisiert. Schmelzpunkt 95°.

---

[1] Siehe Windaus, Über Cholesterin, Habil., Freiburg i. B. 1903; Berl. Ber., *36*, 3754. — J. Mauthner und W. Suida, Monatshefte für Chemie, *24*, 655 (1903).

[2] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, *15*, 103 (1894).

[3] Monatshefte für Chemie, *9*, 432 (1888).

[4] Diels und Abderhalden, Berl. Ber., *37*, 3102 (1904).

Digitized by Google

Die Bestimmung des Drehungsvermögens geschah ebenso wie bei den Derivaten des Chlorids in Benzol als Lösungsmittel.

$$c = 3\cdot 0912;\ \alpha = -1\cdot 63°;\ [\alpha]_D = -26\cdot 36°.$$

b) β-Dichlorcholestan (Cholesterylchloridchlorhydrat), $C_{27}H_{44}Cl_2$.[1] Zur folgenden Bestimmung diente ein Präparat, das direkt aus Chlorid mittels Chlorwasserstoff gewonnen worden war. Schmelzpunkt 117°.

$$c = 3\cdot 116;\ \alpha = +1\cdot 25°;\ [\alpha]_D = +20\cdot 1°.$$

Eine Bestimmung in Äther[2] ergab:

$$c = 3\cdot 2476;\ \alpha = +0\cdot 79°;\ [\alpha]_D = +12\cdot 16°.$$

c) Trichlorcholestan, $C_{27}H_{43}Cl_3$.[3] Schmelzpunkt 106°.

$$c = 3\ 24;\ \alpha = -2\cdot 25°;\ [\alpha]_D = -34\cdot 7°.$$

d) Cholesterylchloriddibromid, $C_{27}H_{43}ClBr_2$. Die durch fünfmaliges Umkristallisieren gereinigte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 130 bis 131° (Raymann: 128°).

$$c = 3\cdot 3084;\ \alpha = -3\cdot 64;\ [\alpha]_D = -55\cdot 0°.$$

4.

a) Cholesten, $C_{27}H_{44}$. Das Drehungsvermögen dieses Kohlenwasserstoffes wurde bereits früher angegeben;[4] es betrug in Chloroform für

$$c = 3\cdot 5008;\ [\alpha]_D = -56\cdot 27°.$$

b) Chlorcholestan (Cholestenchlorhydrat), $C_{27}H_{45}Cl$.[5] Zu dieser und den folgenden Bestimmungen diente Chloroform als Lösungsmittel.

$$c = 3\cdot 2128;\ \alpha = +1\ 4;\ [\alpha]_D = +21\cdot 8°.$$

[1] Mauthner J., Monatshefte für Chemie, *27* (1906).

[2] Diese war ausgeführt worden, bevor noch die Zugehörigkeit dieser Substanz zum Cholesterylchlorid erkannt war.

[3] Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, *15*, 100 (1894).

[4] Ebendas., 89.

[5] Mauthner J., Monatshefte für Chemie, *27* (1906).

Digitized by Google

c) Cholestendichlorid (α-Dichlorcholestan), $C_{27}H_{44}Cl_2$.[1] Blättchen vom Schmelzpunkt 120 bis 121°.

$$c = 3 \cdot 2016;\ \alpha = -1 \cdot 84°;\ [\alpha]_D = -28 \cdot 7°.$$

d) Cholestendibromid, $C_{27}H_{44}Br_2$. Wie bereits mitgeteilt wurde,[2] gibt es zwei stereoisomere Cholestendibromide; durch Auflösen des Rohproduktes in Äther und Fällen mit Alkohol erhält man zunächst farblose Blättchen, aus ihrer Mutterlauge scheiden sich allmählich schöne rhombische Kristalle aus. Die letzteren, welche die stabile Form des Dibromids vorstellen, wurden als α-Cholestendibromid, die ersteren, die labile Modifikation, als β-Cholestendibromid bezeichnet. Es wurde auch schon mitgeteilt, daß das β-Dibromid in alkoholischer Lösung langsam, beim Aufkochen rascher in die α-Form übergeht.

α-Cholestendibromid. Die aus den Mutterlaugen des β-Dibromids beim längeren Stehen allmählich ausgeschiedenen, farblosen Kristalle wurden durch Auflösen in Benzol (ohne Erwärmung) und Versetzen mit Alkohol umkristallisiert; ihr Schmelzpunkt liegt bei 145 bis 146°, also um einige Grade höher, als früher angegeben wurde. In Chloroform ergab sich:

$$c = 3 \cdot 0584;\ \alpha = +2 \cdot 99°;\ [\alpha]_D = +48 \cdot 9.$$

β-Cholestendibromid. Nach dreimaligem Lösen in Äther und Fällen mit Alkohol wurden farblose, vollkommen einheitlich aussehende Blättchen vom Schmelzpunkt 107° gewonnen. Bei der optischen Untersuchung fand sich, daß die Substanz in hohem Grade die Erscheinung der Multirotation (Mutarotation nach Lowry) darbietet. Kurz nach der Auflösung in Chloroform[3] ist $[\alpha]_D = -39 \cdot 6°$, wird innerhalb 24 Stunden $= 0$ und erreicht nach mehreren Tagen die Größe von $+39 \cdot 4°$; die Linksdrehung geht also allmählich in die gleich große Rechtsdrehung über, um dann nicht weiter zuzunehmen.

---

1 Mauthner und Suida, ebendas., *15*, 95 (1894).

2 Ebendas., 91.

3 Hier wie in den anderen Fällen wurde Schering'sches Chloralchloroform benützt.

Digitized by Google

Bei $c = 3 \cdot 017$ ergaben sich folgende Ablesungen:

		α	$[\alpha]_D$
Nach 10	Minuten	—2·39	—39·6
» 2	Stunden	—2·065	—34·2
» 5	»	—1·61	—26·7
» 8	»	—1·17	—19·4
» 12	»	—0·735	—12·2
» 20	»	—0·135	— 2·2
» 24	»	+0·085	+ 1·4
» 2	Tagen	+1·14	+18·9
» 3	»	+1·77	+29·3
» 4	»	+2·05	+34·0
» 5	»	+2·16	+35·8
» 7	»	+2·29	+38·0
» 9	»	+2·30	+38·1
» 12	»	+2·32	+38·4
» 23	»	+2·37	+39·2
» 34	»	+2·38	+39·4

Die späteren Beobachtungen waren dadurch etwas erschwert, daß die anfangs vollkommen farblose Lösung allmählich eine bräunliche Färbung annahm; es konnte aber mit Sicherheit festgestellt werden, daß eine weitere Zunahme des Drehungsvermögens nach der positiven Richtung nicht mehr stattfand; nach 50 Tagen war eine wesentliche Änderung nicht zu beobachten.[1]

Das Drehungsvermögen nähert sich also demjenigen, das die stabile Modifikation besitzt (+48·9°), ohne es zu erreichen; ein Versuch zeigte, daß dies auch durch Erhöhung der Temperatur nicht erzielt wird; ein Teil der Lösung wurde im zugeschmolzenen Glasrohr[2] eine Stunde lang auf

[1] Zu dieser Zeit hatte die Färbung so zugenommen, daß der Apparat auf größte Helligkeit gestellt werden mußte; es ergab sich bei der Ablesung eher eine Verminderung als eine Erhöhung der Rechtsdrehung.

[2] Nachdem bei einem ersten Versuch die Multirotation beobachtet worden war, wurde eine größere Menge der Lösung bereitet und auf mehrere zugeschmolzene Röhren verteilt, die bei Zimmertemperatur unter Abschluß von Licht aufbewahrt wurden; ihr Inhalt diente zu den mitgeteilten Bestimmungen.

Digitized by Google

65° erhitzt. Dabei ergab sich, wie eine durch Dunkelfärbung der Lösung etwas erschwerte Beobachtung zeigte, daß die Drehung nur auf +40° gestiegen war.

Bei zwei in gleicher Weise vorgenommenen Versuchen deckten sich die den Gang der Drehungsänderung veranschaulichenden Kurven innerhalb der ersten 24 Stunden vollkommen, später nahmen sie einen etwas verschiedenen Verlauf, um schließlich dem gleichen Endpunkt zuzustreben. Es zeigte sich, daß schon geringe Temperaturschwankungen von wesentlichem Einfluß sind; da es mir nicht möglich war, während der langen Dauer der Versuche solche auszuschließen, verzichte ich auf die Berechnung einer Formel für den Gang der Drehungsänderung.

Nach der Beendigung des Versuches wurde das Lösungsmittel verdunsten gelassen; es blieb ein von wenig amorphem, brauner Substanz durchsetzter kristallinischer Rückstand, der durch zweimaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Es wurden lediglich die bei 145 bis 146° schmelzenden Kristalle des α-Cholestendibromids erhalten; die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab: $c = 3 \cdot 04$; $\alpha = +2 \cdot 98$; $[\alpha]_D = +49 \cdot 0°$.

Wesentlich anders verläuft die Drehungsänderung, wenn statt des Chloroforms Benzol als Lösungsmittel verwendet wird. Bei $c = 3 \cdot 034$ verlief der Versuch in folgender Weise:

	α	$[\alpha]_D$
Nach 10 Minuten	—3·29	—54·2
» 4 Stunden	—3·27	—53·9
» 8 »	—3·24	—53·4
» 24 »	—3·11	—51·3
» 15 Tagen	—1·40	—23·1
» 25 »	—0·15	— 2·5

In diesem Stadium wurde der Versuch abgebrochen. Er zeigte, daß in Benzol die Änderung des Drehungsvermögens viel langsamer und in anderer Weise abläuft als in Chloroform. Wie die leichte Bräunung der Lösung am Ende des Versuches zeigte, fand auch hier so wie in Chloroform neben der Umlagerung eine geringfügige Zersetzung statt.

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle sind die früher mitgeteilten Ergebnisse der Drehungsbestimmungen von den vier Cholestenkörpern, von denen ausgegangen wurde, und den daraus durch Anlagerung von ClH, Cl_2 und Br_2 entstandenen Cholestankörpern zusammengestellt. Die oberen Zahlen bedeuten spezifisches Drehungsvermögen, die darunter stehenden in Klammern molekulares Drehungsvermögen.

		+HCl	$+Cl_2$	$+Br_2$
Cholesterin	— 29·9	+ 5·7	— 29·1	— 41·6
(Äther)	(—114·9)	(+24·0)	(—132·5)	(—226·5)
Cholesterylacetat	— 29·8	—	— 32·8	— 45·1
(Äther)	(—127·1)	—	(—163·1)	(—264·5)
Cholesterylchlorid	— 26·4	+20·1	— 34·7	— 55·0
(Benzol)	(—106·4)	(+92·7)	(—164·4)	(—309·5)
Cholesten	— 56·3	+21·8	— 28·7	α + 48·9 (+258·4)
(Chloroform)	(—207·4)	(+88·3)	(—126·1)	β <—39·6 (<—209·2)

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst, daß das Cholesterylacetat fast genau dasselbe spezifische Drehungsvermögen besitzt wie das Cholesterin und daß auch der Eintritt von Chlor an Stelle der Hydroxylgruppe das Drehungsvermögen nur wenig ändert.

Die Anlagerung von Cl_2 an Cholesterin, sein Acetat und Chlorid hat auf das spezifische Drehungsvermögen nur geringen Einfluß; beim Cholesterin ist er fast Null, bei den beiden Estern wird die Drehung um ein geringes in negativer Richtung erhöht.

Die Anlagerung von Br_2 macht sich in allen drei Fällen deutlicher bemerkbar, die Drehung wird in der gleichen Richtung erheblich gesteigert.

Wesentlich stärker wird die Drehung beim Cholesterin, dem Chlorid und dem Cholesten durch Addition von ClH beeinflußt; es wird stark verringert, so daß in allen drei Fällen Rechtsdrehung resultiert. Die Linksdrehung des Cholestens wird durch Cl_2 ungefähr auf die Hälfte herabgesetzt; aus der Anfangsdrehung des β-Dibromids ergibt sich (wenn man von

Digitized by Google

dem erst daraus entstehenden α-Dibromid absieht), daß auch hier so wie in den vorigen drei Fällen das Bromid stärker dreht als das Dichlorid.

Einen starken Einfluß besitzt auch die Anlagerung von O unter Lösung der Doppelbindung; die Drehung wird stark herabgesetzt.

Die Mutarotation des β-Cholestendibromids geht mit der Umlagerung in das α-Dibromid Hand in Hand; schließlich wird im wesentlichen neben geringen Mengen eines Zersetzungsproduktes die stabile Modifikation vorgefunden.

Die beiden Cholestendibromide sind, wie ihre verschiedenen Eigenschaften, Kristallform, Schmelzpunkt, Drehungsvermögen erkennen lassen, Stereomere ohne Spiegelbildisomerie. Höchst wahrscheinlich liegt eine alicyclische Cis-trans-Isomerie vor, ähnlich wie bei den Kampfersäuren und den aus ihnen hervorgehenden Isokampfersäuren.[1] Es ist bekannt, daß derartige nicht razemisierbare Stereoisomere sich ineinander umlagern lassen, wobei eine Umkehrung der Drehungsrichtung eintreten kann.[2]

Zwischen diesen Umlagerungen und dem hier vorliegenden Falle besteht allerdings ein gewisser Unterschied; die ersteren verlaufen erst bei höherer Temperatur, zum Teil unter der Einwirkung chemischer Agenzien, während die Umlagerung von β- in α-Cholestendibromid — ähnlich den von Walden studierten Autorazemisierungen — sich schon bei gewöhnlicher Temperatur lediglich unter der Einwirkung des Lösungsmittels vollzieht, so daß sie, begleitet von der Erscheinung der Mutarotation im Polarisationsapparat direkt verfolgt werden kann. Gleichwohl dürfte sie jener Gruppe von Umwandlungen anzureihen sein. Offenbar ist es in unserem Falle der große Unterschied in der Stabilität der beiden Isomeren, der hier dasselbe bewirkt, wozu sonst höhere Temperatur erforderlich ist. Diese Verschiedenheit der Stabilität läßt erwarten, daß

---

[1] Siehe O. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen, 1905, p. 295, 384.

[2] J. H. van't Hoff, Die Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. (1894), p. 48 ff.; siehe auch Werner, Lehrbuch der Stereochemie, 1904, p. 79; O. Aschan, l. c.

Digitized by Google

eine Rückumlagerung, wie sie in anderen Fällen möglich ist, hier nicht herbeizuführen sein dürfte.

Wie groß der Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Inversion ist, geht aus dem verschiedenen Verhalten des β-Cholestendibromids in Chloroform und Benzol hervor; das erstere scheint die Umlagerung besonders zu begünstigen. Schon nach 24 Stunden ist in diesem Lösungsmittel fast die Hälfte der Substanz umgelagert; wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, beträgt der umgelagerte Teil zirka 89% der Gesamtmenge. In Benzol dagegen wird der Nullpunkt auch nach 25 Tagen noch nicht erreicht.

Einiges Interesse besitzt die beobachtete Drehungsänderung auch in anderer Richtung. Wie von Walden[1] in seinem Vortrage hervorgehoben wurde, ist die Zeitwirkung beim Drehungsvermögen bis dahin nur an Substanzen beobachtet worden, die mehrwertige Elemente — Sauerstoff, Stickstoff — enthalten. Hier liegt ein Fall vor, bei dem an das Kohlenstoffskelett nur einwertige Elemente — Wasserstoff und Brom — gebunden sind. Da es sich um keine Tautomerisation im gewöhnlichen Sinne handelt, läßt sich die Drehungsänderung auch nicht unter die von Walden[2] vorgeschlagene Bezeichnung »Tautorotation« subsumieren.

[1] Berl. Ber., *38*, 375 (1905).

[2] L. c.

Digitized by Google

Digitized by Google

Kinetik der Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters

(II. Mitteilung)

von

Artur Praetorius.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

In der ersten diesen Gegenstand betreffenden Abhandlung[1] habe ich den experimentellen Beweis der Eignung der von R. Wegscheider vorgeschlagenen Formeln[2] für die mathematische Darstellung des Verlaufes der Verseifung der Sulfosäureester in wässeriger, alkalischer und saurer Lösung erbracht, wobei für letztere Lösung jene Säuren ausgeschlossen waren, deren Anionen mit dem Ester in Nebenreaktionen eingingen. Die vorliegende Arbeit behandelt den Verlauf der Verseifung in Gegenwart von Anionen, die in Nebenreaktionen eingehen, und sie ist ebenso wie die erste Mitteilung auf Erprobung der Wegscheider'schen Formeln berechnet.

Theoretischer Teil.

Untersucht wurde in dieser Arbeit der Verlauf der Sulfosäureesterverseifung in Gegenwart der die Nebenreaktion hervorrufenden Ionen des Chlors, Broms und Jods in wässeriger Lösung. Die Nebenreaktion führen nicht nur die Halogenwasserstoffsäuren selbst, sondern auch die Salze derselben herbei, wie Kastle, Murill und Frazer gefunden haben.[3] Die

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1 (1905).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *41*, 52 (1902).

[3] Am. chem. journ., *19*, 894 (1897).

Digitized by Google

Nebenreaktion wird also durch das Halogenion bewirkt und sie kann allgemein geschrieben werden mit

$$C_6H_5 \cdot SO_3 \cdot CH_3 + Hlg' = C_6H_5 \cdot SO_3' + CH_3 \cdot Hlg, \qquad (1)$$

wobei Hlg »Halogenatom« bedeutet.

Diese Reaktion läuft neben der Wasserverseifung einher und unterscheidet sich von ihr durch die Bildung von Halogenalkyl statt Alkohol. Die Halogennebenreaktion, sei sie durch Säure oder Salz hervorgebracht, beeinflußt den acidimetrischen Titer des Verseifungsgemisches nicht, während dies bei der wässerigen und alkalischen Verseifung der Fall war. Sie vermindert bloß die Ester- und Halogenionkonzentration. Aus diesen Gründen werden die Formeln für die Verseifung der Sulfosäureester in wässeriger Lösung in Gegenwart von Alkalien und Halogenverbindungen in ihren speziellen Ausführungen sich sehr wesentlich voneinander unterscheiden.

Für die Verseifung der Sulfosäureester in wässeriger Lösung in Gegenwart von Halogenionen stellen sich die von Wegscheider aufgestellten Formeln folgendermaßen dar:

Bei konstanter Temperatur wird in dem Zeitteilchen dt durch Wasser allein pro Volumeneinheit eine Estermenge dx verseift, welche durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K_1 C_E C_{H_2O} \qquad (2)$$

gegeben ist, worin K_1 die Konstante der Wasserverseifung, C_E und C_{H_2O} die in der Volumeneinheit des Gemisches jeweilig vorhandenen Ester- und Wassermengen bedeuten.

Für die Umsetzung mit dem Halogenion allein ergibt sich

$$\frac{dy}{dt} = K_3 C_E \cdot C_{Hlg'}, \qquad (3)$$

worin dy die pro Volumeneinheit in dem Zeitteilchen dt umgesetzte Estermenge, C_E und $C_{Hlg'}$ die in dem betrachteten Zeitpunkte pro Volumeneinheit vorhandene Ester-, beziehungsweise Halogenionmenge und K_3 die Konstante der Halogennebenreaktion bedeuten.

Nennt man die zur Zeit $t = 0$ pro Einheit des Volumens vorhandene Estermenge A, die des Halogenions C, die zur

Digitized by Google

Zeit t pro Volumeneinheit durch Wasser allein verseifte Estermenge x, die durch Halogenreaktion umgesetzte Estermenge mit y und hat man außerdem Wasserüberschuß, so gehen die Gleichungen (2) und (3) über in

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x-y) \tag{4}$$

$$\frac{dy}{dt} = K_3(A-x-y)(C-y), \tag{5}$$

wobei für die konstante Größe $K_1 C_{H_2O}$, wie in der ersten Abhandlung K, geschrieben wurde.

Dividiert man die Gleichungen durcheinander und integriert, so erhält man

$$\frac{1}{x}\log\frac{C}{C-y} = \frac{K_3}{K} \cdot 2\cdot 3026^{-1}. \tag{6}$$

Da K als die Konstante der Wasserverseifung bei Wasserüberschuß bekannt ist, kann auch K_3 berechnet werden. Die Gleichung (5) zeigt ohneweiters, daß K_3 bezüglich der Dimension und Zahlwertänderungen bei Einführung neuer Einheiten mit K_2,[1] der Konstanten der Alkaliverseifung übereinstimmt.

Stellen die Gleichungen (4) und (5) den Reaktionsverlauf dar, so muß die linke Seite der Gleichung (6) einen konstanten Wert haben. Dies haben auch die Versuche im allgemeinen ergeben. Nur bei den Versuchen mit Chloriden ist die Konstanz dieses Ausdruckes durch den großen Einfluß der Versuchsfehler verdunkelt. Schärfer konnte die Anwendbarkeit der Wegscheider'schen Gleichungen für die Darstellung des Reaktionsverlaufs durch Rückrechnung der x und y aus den Mittelwerten der Konstanten bewiesen werden; hiebei traten keine Abweichungen auf, welche die denkbaren Versuchsfehler überschreiten würden.

Um vergleichbare Zahlenwerte des nach Gleichung (6) erhaltenen konstanten Ausdruckes $K_3 : 2\cdot 3026\, K$ zu erzielen, wurden sie alle auf jene Werte umgerechnet, die sie bei Titration

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 6 (1905).

Digitized by Google

von 50 cm^3 Verseifungsgemisch mit Normallösungen (gemessen in Kubikzentimeter) und Minuten als Zeiteinheit annehmen würden. Diese Werte sind in den folgenden Tabellen für die Versuchstemperatur von 25° C. angegeben. Aus diesen Werten ergibt sich dann K_3 in den gleichen Einheiten.

Fünf Versuchsreihen mit 26 Konstantenwerten bei wechselnder Salzsäurekonzentration ergaben ein arithmetisches Mittel aus den Mitteln der Versuchsreihen von

$$K_3 = 0\cdot0000297$$

und drei Versuchsreihen mit verschiedener Chlornatriumkonzentration aus 14 Konstantenwerten ebenso ein Mittel von

$$K_3 = 0\cdot0000309.$$

Die gute Übereinstimmung der Konstanten für Säure und Salz beweist sohin, daß die Nebenreaktion eine Wirkung des Chlorions ist, daß die Wasserstoffionen keinen katalytischen Einfluß zeigen, was auch mit den bisherigen Befunden in Einklang steht.

Das Mittel aus diesen beiden Mittelwerten ergibt dann

$$K_3 = 0\cdot0000303,$$

welcher Wert bei den Zurückrechnungen der x aller Versuche mit Chloriden verwendet wurde. Richtiger ist es übrigens, die Mittel mit Hinweglassung zweier besonders stark abweichender Werte aus Beobachtungen mit kleinem Umsatz zu bilden. Man erhält dann für Salzsäure $K_3 = 0\cdot0^4273$ und für Chlornatrium $K_3 = 0\cdot0^4281$ oder im Mittel

$$K_3 = 0\cdot0^4277.$$

Nachdem durch diese Versuche dargetan wird, daß die Wirkung von Säure und Salz äquivalent ist und die Nebenreaktion daher nur dem Anion allein zuzuschreiben ist, sind die weiteren Versuche mit Brom und Jod nur mit den Kalisalzen durchgeführt worden, da hiebei nur der mit Wasser verseifte Ester bei der acidimetrischen Titration und nicht auch die überschüssig vorhandene Zusatzsäure zu titrieren war, was ein wesentlich genaueres Arbeiten gestattet.

Digitized by Google

Für Kaliumbromid ergaben zwei Versuchsreihen mit verschiedenem Bromgehalt und elf Konstantenwerten aus ihren arithmetischen Mitteln ein Mittel von

$$K_3 = 0\cdot000103$$

und für Kaliumjodid zwei Versuchsreihen mit verschiedenem Jodgehalt und zehn Konstanten aus ihren arithmetischen Mitteln ein Mittel von

$$K_3 = 0\cdot000797,$$

welche sich auf dieselben Einheiten wie K_3 für Chlorion beziehen und mit denen die Berechnungen des x gemacht wurden.

Für die Konzentrationseinheit Grammolekül pro Liter und Minuten als Zeiteinheit ergeben sich für K_3 die folgenden Werte, denen noch die Konstanten für die Alkaliverseifung in gleichen Einheiten beigegeben sind:

HCl und NaCl	KBr	KJ	NaHO
0·00139[1]	0·00513	0·0398	0·0528

Die Rechnungen sind durchwegs mit den Gesamtkonzentrationen der Halogenverbindungen geführt worden, obwohl es sich zweifellos um eine Reaktion der Halogenionen handelt; denn die Dissoziationsgrade sind bekanntlich nicht einwandfrei angebbar und ändern sich innerhalb der verwendeten Konzentrationen jedenfalls nur wenig. Schätzt man bei den verwendeten Konzentrationen den Dissoziationsgrad der Salzsäure zu 0·955 bis 0·965, den des Chlornatriums zu 0·84 bis 0·90, den des Bromkaliums zu 0·85 bis 0·88, den des Jodkaliums zu 0·87 bis 0·89, so erhält man für wahre Ionenkonzentrationen (Mol : Liter) folgende K_3-Werte:

Cl′	Br′	J′	OH′
0·00154[2]	0·00561	0·0454	0·0561.

[1] Wegscheider und Furcht haben »behufs einer rohen Kennzeichnung der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante« den nicht allzuweit abweichenden Wert 0·0018 gegeben (Monatshefte für Chemie, *23*, 1104 [1902]).

[2] Mittelwert aus den Versuchen mit HCl (0·00145) und mit NaCl (0·00163).


Digitized by Google

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion zwischen Benzolsulfosäuremethylester und den Ionen Cl′, Br′, J′, OH′ verhalten sich daher bei 25° wie 1 : 3·6 : 29 : 36. Bemerkenswert ist insbesondere, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des J′ der des OH′ nur wenig nachsteht.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des Esters sowie die sonstige Apparatur ist bereits in der ersten Mitteilung beschrieben worden. Die zur Halogentitration nach Volhard dienenden Silber- und Rhodanlösungen wurden mit gewöhnlichem destillierten Wasser bereitet, da die Halogentitration nach der acidimetrischen Messung erfolgte. Die Silberlösung ($^1/_{15}$- bis $^1/_{10}$normal) entsprach in der Stärke ungefähr dem Halogengehalt des Verseifungsgemisches. Die Rhodanlösung wurde meist schwächer gehalten. Ferriammonsulfat wurde durch wiederholtes Umkristallisieren von Halogenspuren befreit und auch die zugesetzte Salpetersäure war frei von solchen. Als Titersubstanz für die Silberlösung wurde Chlornatrium verwendet, ferner wurde der Silbertiter auch mit der durch die Barytlösung und mit Natriumcarbonat gestellten Salzsäure auf Übereinstimmung geprüft.

Die Titrationsmethode.

Der Halogenverbrauch beträgt gewöhnlich nur einige Prozente der Halogengesamtkonzentration und betrug bei den Versuchen mit Chlorion im günstigsten Falle 0·5 cm^3 der Silberlösung. Die Halogentitration mußte demnach mit möglichster Genauigkeit gemacht werden.

Jod konnte nach den Angaben von Volhard[1] genügend genau bestimmt werden, indem Silberlösung in geringem Überschuß bis zum Ballen des Jodsilbers einlaufen gelassen und unter vielem Schütteln sogleich mit Rhodanlösung bis zur bleibenden Rötung zurücktitriert wurde.

Für Chlor und Brom wurde das von Jahn[2] eingehaltene Verfahren angewendet, welches darin besteht, daß aus der

[1] Ann. Chem., *190*, 34 (1878).

[2] Zeitschrift für physik. Chemie, *37*, 677 (1901).

Digitized by Google

nach mehrstündigem Stehen am Wasserbade völlig geklärten Lösung ein aliquoter Teil durch ein trockenes Filter filtriert wurde, nachdem durch dieses bereits ein Teil der zu filtrierenden Lösung gelaufen war. Das Ergebnis dieses Verfahrens ist, wie schon Jahn hervorgehoben hat, sehr befriedigend.

Nach dieser Methode wurde der Titer der Silberlösung und das Verhältnis zwischen ihr und den als Zusatz zu der Esterlösung dienenden Halogenlösungen ermittelt. Die Halogenlösungen wurden im Thermostaten auf 25° gebracht, 50 cm^3 abpipettiert und auf ein solches Volumen verdünnt, daß die Normalität des Halogens ungefähr der im Verseifungsgemisch entsprach. Von dieser Lösung wurden dann mindestens zwei Proben à 50 oder 100 cm^3 titriert und aus dem um kaum 0·1% voneinander abweichenden Resultaten das Mittel genommen.

Für die die Wasserverseifung messende Titration gilt das in der ersten Mitteilung Gesagte.[1]

Die Zusammenstellung des Verseifungsgemisches.

Zur Herstellung des Verseifungsgemisches dienten die Lösungen der erwähnten Halogenverbindungen und wässerige Esterlösungen. Die letzteren wurden ebenso wie bei den Wasserverseifungen[2] hergestellt, nur das Lösungswasser wurde auf zirka 25° im Thermostaten erwärmt, um eine größere gelöste Estermenge zu erzielen. Die Lösung wurde in den Thermostaten gebracht und nach erfolgtem Temperaturausgleich wurden 100 cm^3 derselben mit Baryt titriert und das Mittel der Zeit zu Anfang und zu Ende der Titration als zugehöriger Zeitpunkt notiert. Dann wurde in einem trockenen, im Thermostaten bereits eingestellten Jenaer Kolben gemessene Mengen von Ester und Halogenlösung rasch eingefüllt, gut durchgeschüttelt, der Zeitpunkt nach beendetem Einfüllen notiert und zum Nullpunkt der Zeitmessung genommen. Von der wässerigen Esterlösung wurden dann weitere 100 cm^3 von 25° C. genommen und mit Baryt unter gleicher Festlegung des Zeitpunktes wie oben titriert.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 13 (1905).

[2] Ibid., p. 13.


Digitized by Google

Zur Bestimmung der Esteranfangskonzentration A, in Kubikzentimetern der jeweiligen Titrationsbarytlauge pro 50 *cm*³ Verseifungsgemisches gemessen, wurden mindestens je zwei Proben von 100 *cm*³ der wässerigen Esterlösung in der bereits geübten Weise[1] völlig verseift und mit Baryt titriert. Jedoch wurde vom Kochen mit Alkaliüberschuß abgesehen und nur mit Wasser allein verseift, welches Verfahren die besten Resultate gibt; die Abweichungen betragen hier maximal 0·1 *cm*³ Baryt gegen 0·2 *cm*³ Baryt bei Alkaligebrauch.[1]

Aus dieser Titration ergibt sich die Gesamtestermenge pro 100 *cm*³ der wässerigen Lösung. Die bereits in der wässerigen Lösung allein verseiften Estermengen sind für die zwei den Nullpunkt der Zeitrechnung einschließenden Zeitpunkte vor und nach der Mischung für 100 *cm*³ Lösung bekannt und man kann daher die bis zum Nullpunkt verseifte Estermenge durch geradlinige Interpolation wegen ihrer geringen Zeitdistanz berechnen. Die Differenz zwischen der Gesamtestermenge und der eben berechneten verseiften Menge gibt die Esterkonzentration zur Zeit $t = 0$ für 100 *cm*³ der wässerigen Lösung. Der Anteil dieser Lösung am Gemisch ist bekannt und man kann daher die Anfangskonzentration A des Esters pro 50 *cm*³ Gemisch berechnen.

Die Gesamtesterkonzentration pro 50 *cm*³ wässeriger Lösung ist auf 0·02 *cm*³ Baryt genau, die Titrationen vor und nach dem Nullpunkt sind sicher auf 0·05 *cm*³ genau, der Fehler pro 50 *cm*³ Lösung kann im schlimmsten Falle daher $2 \times \frac{0 \cdot 05}{2} = 0 \cdot 05$ betragen. Die Esteranfangskonzentration für 50 *cm*³ Lösung kann dann höchstens einen Fehler von 0·07 haben. Für A ist der Fehler natürlich etwas kleiner, weil in 50 *cm*³ Verseifungsgemisch weniger als 50 *cm*³ Esterlösung ist.

Die Konzentration des Halogens im Verseifungsgemisch für 50 *cm*³ in Kubikzentimeter der jeweiligen Titrationssilberlösung zur Zeit $t = 0$ (C) ist ebenfalls aus den zusammengebrachten Mengen von Esterlösung und Halogenlösung zu berechnen.

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 13 (1905).

Digitized by Google

Die Bestimmung von x und y.

Der acidimetrische Titer des Verseifungsgemisches zur Zeit Null ergibt sich aus dem für diese Zeit interpolierten Säuregehalt der Esterlösung, bei Versuchen mit Salzsäure unter Hinzufügung des diesem Zusatz entsprechenden Titers. Die Änderung des acidimetrischen Titers x, welcher den durch Wasser verseiften Anteil des Esters mißt, wurde durch Titration von je 50 cm^3 des Verseifungsgemisches mit Barytlösung verfolgt.

Die Bestimmung von x bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure ist erheblich ungenauer als bei Zusatz eines Haloidsalzes, weil im ersteren Falle x nur einen kleinen Bruchteil der zur Neutralisation des Gemisches erforderlichen Barytmengen ausmacht und weil der Fehler des abpipettierten Volumens einen ebenso großen prozentischen Fehler bei Barytverbrauch bedingt; der für einen bestimmten Pipettierfehler entstehende Fehler in Kubikzentimeter Barytlösung ist proportional dem gesamten Säuregehalt des Gemisches und überträgt sich ganz auf das x.

Nach Beendigung der acidimetrischen Titration wurde in dieselbe Flüssigkeit Silberlösung in geringem Überschuß einfließen gelassen, geschwenkt und so das Halogenion aus dem Reaktionsgemisch praktisch entfernt, wodurch die Nebenreaktion ausgeschaltet wird. Als Zeitpunkt für x und y wurde das Mittel aus den Zeitpunkten zu Beginn der Baryttitration und der Beendigung des Einfließens der Silberlösung genommen, was zulässig ist, da beide Operationen in durchschnittlich 2 bis 3 Minuten beendet waren. Das Halogensilber wurde dann in der angegebenen Weise behandelt und der Silberüberschuß bestimmt, der Silberverbrauch mißt direkt $C-y$ in Kubikzentimetern Silberlösung.

Die Richtigkeit der Halogentitration ist aber an folgende Bedingungen geknüpft:

1. Die Barytlösung muß frei von Halogensalz sein, was bei jeder konstatiert wurde.

2. Das nach der Ausfällung des Halogens überschüssige Silbernitrat darf unter den Versuchsbedingungen nicht verändert

Digitized by Google

werden, insbesondere nicht mit dem Methylhalogen in Reaktion treten.

Um zu prüfen, ob bei der Titration selbst durch die Gegenwart von Chlormethyl ein Fehler entsteht, wurden 12·0 *cm*³ Silberlösung, die 14·12 *cm*³ Rhodanlösung entsprachen, bei Gegenwart von Salpetersäure und etwas Methylalkohol einmal mit, einmal ohne Zusatz einer chlorwasserstofffreien Lösung von Chlormethyl in Methylalkohol titriert. Der Verbrauch an Rhodanlösung betrug im ersten Falle 14·05 *cm*³, im zweiten 14·01 *cm*³. Die Gegenwart von Chlormethyl hat daher auf die Titration keinen außerhalb der Titrationsfehler fallenden Einfluß. Das Chlormethyl wurde nach der Vorschrift von Grove[1] dargestellt, durch Waschen mit Wasser und Leiten über Natronkalk von Chlorwasserstoff befreit und in Methylalkohol aufgefangen. Die zugesetzte Chlormethylmenge wurde nicht bestimmt, überstieg aber jedenfalls weit die bei den Verseifungsversuchen auftretende.

Ferner war zu prüfen, ob Chlormethyl während der Versuchsdauer durch Wasser bei Gegenwart von Salzsäure merklich verseift wird. Würde diese Reaktion eintreten, so würde die Verseifung des Esters zu Alkohol und Säure zum Teil direkt, zum Teil über Chlormethyl als Zwischenprodukt eintreten; der nach letzterer Reaktion verseifte Ester würde nicht bei der Silbertitration, sondern bei der acidimetrischen Titration gefunden werden. Es wurde daher destilliertes Wasser mit säurefreiem Chlormethyl gesättigt, wodurch eine ungefähr $^1/_5$ normale Chlormethyllösung entsteht. Dann wurden je 20·0 *cm*³ ungefähr $^1/_{20}$ normaler Salzsäure (entsprechend 20·55 *cm*³ Silberlösung) einmal mit 5, einmal mit 20 *cm*³ der Chlormethyllösung versetzt, über Nacht bei 25° stehen gelassen und dann titriert. Der Verbrauch betrug 20·49, beziehungsweise 20·58 *cm*³ Silberlösung, also innerhalb der Versuchsfehler gleich der Silbermenge, welche der ursprünglich vorhandenen Salzsäure entspricht. Da überdies die Verseifungsmischungen sehr viel ärmer an Chlormethyl sind, kommt auch diese Reaktion nicht in Betracht.

---

[1] Annalen, *174*, 378 (1874).


Digitized by Google

Zeichenerklärung.

In den nun folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Im Kopfe derselben sind die Art des Halogenzusatzes und die experimentellen Umstände, unter denen die Verseifung durchgeführt wurde, angegeben.

Es bedeutet e das Verhältnis der Anfangskonzentration des Halogens zu der des Esters, n die Normalität des Halogens im Verseifungsgemische, a die Estermenge in 100 cm^3 der wässerigen Esterlösung von 25° C. in Kubikzentimetern der Barytlauge, deren Normalität unter n_1 angegeben ist, b die Halogenmenge in 100 cm^3 der Zusatzlösung von 25° C. in Kubikzentimetern der Silberlösung, deren Normalität n_2 bezeichnet. $\mathfrak{A}$ bezeichnet die Zahl der Kubikzentimeter wässeriger Esterlösung von 25° C. und $\mathfrak{B}$ die der Zusatzhalogenlösung von 25° C., welche zum Gemisch vereinigt worden sind. a_1 und a_2 bedeuten die Kubikzentimeter Barytlösung, welche zur Neutralisation von 100 cm^3 wässeriger Esterlösung von 25° C. vor und nach dem Mischen benötigt wurden, t das dazugehörige Zeitintervall in Minuten, m das Zeitintervall von der ersten Titration bis zum Mischen. A bezeichnet die Anfangskonzentration des Esters pro 50 cm^3 Gemisch bei 25° C. in Kubikzentimetern Barytlösung, B die des Halogens in Kubikzentimetern Baryt und C dieselbe in Kubikzentimetern Silberlösung ausgedrückt.

In den Spalten der Tabelle sind verzeichnet für jede Titration unter t die Zeit in Minuten vom Momente des Mischens an gerechnet, unter x gefunden die experimentell gefundenen, unter x berechnet die unter Benützung des aus den Versuchen stammenden Mittelwertes von K_3 berechneten Werte von x in Kubikzentimetern der Barytlauge pro 50 cm^3 Gemisch bei 25° C.

Über die Berechnung von x wird an die Tabellen anschließend Näheres berichtet. Δx ist die Differenz zwischen x gefunden und x berechnet.

y gefunden bezieht sich auf die experimentellen, y berechnet auf die aus x berechnet berechneten Werte von y in Kubikzentimeter Silberlösung pro 50 cm^3 Verseifungsgemisch bei 25° C., Δy die Differenz y gefunden—y berechnet. Unter k sind

Digitized by Google

die sämtlich untereinander vergleichbaren Werte $K_3:K.2\cdot3026$, nach Gleichung (6) berechnet, angegeben und beziehen sich auf Titration von 50 cm^3 Gemisch bei 25°C. mit normaler Barytlauge und Minuten als Zeiteinheit.

Ferner ist am Ende der Spalte das arithmetische Mittel von k für die Versuchsreihe angegeben.

Versuche mit Chlorwasserstoff.

Tabelle I.

$e = 3\cdot19$	$a = 33\cdot75$	$n_1 = 0\cdot05048$
$n = 0\cdot04039$	$b = 231\cdot41$	$n_2 = 0\cdot08727$
$\mathfrak{A} = 600$	$a_1 = 4\cdot80$	$A = 12\cdot54$
$\mathfrak{B} = 150$	$a_2 = 5\cdot40$	$B = 40\cdot01$
$m = 8$	$t = 12$	$C = 23\cdot14$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
322	2·52	2·51	0·01	0·13	0·11	0·02	0·0163
790	4·99	4·89	0·10	0·16	0·24	—0·08	0·0120
1356	7·19	7·21	—0·02	0·31	0·36	—0·05	0·0161
2014	8·94	8·91	0·03	0·43	0·44	—0·01	0·0180
2901	10·34	10·25	0·09	0·45	0·51	—0·06	0·0163
						Mittel	0·0157

Digitized by Google

Tabelle II.

$e = 4 \cdot 44$ $a = 14 \cdot 06$ $n_1 = 0 \cdot 10201$
$n = 0 \cdot 05323$ $b = 485 \cdot 2$ $n_2 = 0 \cdot 12032$
$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 1 \cdot 60$ $A = 5 \cdot 88$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 1 \cdot 74$ $B = 26 \cdot 10$
$m = 10$ $t = 20$ $C = 22 \cdot 05$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
113	0·28	0·41	—0·13	0·06	0·18	—0·12	—
1302	3·18	3·37	—0·19	0·49	0·46	0·03	0·0205
1859	3·95	4·05	—0·10	0·55	0·53	0·02	0·0194
2959	4·70	4·75	—0·05	0·80	0·61	0·19	0·0266
4346	5·15	5·09	+0·06	0·54	0·63	—0·09	0·0221
					Mittel		0·0221

Tabelle III.

$e = 4 \cdot 59$ $a = 19 \cdot 34$ $n_1 = 0 \cdot 06603$
$n = 0 \cdot 05322$ $b = 783 \cdot 4$ $n_2 = 0 \cdot 07460$
$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 2 \cdot 50$ $A = 8 \cdot 79$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 2 \cdot 80$ $B = 40 \cdot 33$
$m = 19$ $t = 25$ $C = 35 \cdot 61$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
81·5	0·49	0·49	0·00	0·17	0·05	0·12	0·0642
379	2·00	2·02	—0·02	0·26	0·21	0·05	0·0230
1301	5·09	5·16	—0·07	0·46	0·51	—0·05	0·0168
1495	5·54	5·45	0·09	0·52	0·55	—0·03	0·0175
2970	7·34	7·38	—0·04	0·79	0·72	0·07	0·0201
3266	7·49	7·44	0·05	0·85	0·77	0·08	0·0212
					Mittel		0·0271

Digitized by Google

Tabelle IV.

$e = 3\cdot45$ $a = 24\cdot26$ $n_1 = 0\cdot06625$
$n = 0\cdot06765$ $b = 1117\cdot6$ $n_2 = 0\cdot07499$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 0\cdot93$ $A = 10\cdot56$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 1\cdot10$ $B = 57\cdot50$
$m = 8$ $t = 14$ $C = 50\cdot80$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
213	1·28	1·45	—0·17	0·17	0·21	—0·04	0·0171
961	4·73	4·93	—0·20	0·50	0·71	—0·21	0·0110
1260	5·85	5·83	0·02	0·63	0·84	—0·21	0·0140
1601	6·55	6·62	—0·07	0·84	0·95	—0·11	0·0167
4062	8·95	9·10	—0·15	1·12	1·31	—0·19	0·0131
					Mittel		0·0144

Tabelle V.

$e = 6\cdot35$ $a = 33\cdot75$ $n_1 = 0\cdot05048$
$n = 0\cdot06732$ $b = 231\cdot41$ $n_2 = 0\cdot08727$

$\mathfrak{A} = 600$ $a_1 = 2\cdot21$ $A = 10\cdot48$
$\mathfrak{B} = 300$ $a_2 = 2\cdot48$ $B = 66\cdot53$
$m = 4$ $t = 12$ $C = 38\cdot57$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
781	4·11	4·26	—0·15	0·19	0·36	—0·17	0·0108
1344	5·81	6·05	—0·24	0·31	0·49	—0·18	0·0123
2028	7·16	7·36	—0·20	0·38	0·61	—0·23	0·0122
2956	8·16	8·31	—0·15	0·48	0·69	—0·21	0·0135
5090	9·06	9·05	0·01	0·58	0·76	—0·18	0·0147
					Mittel		0·0127

Digitized by Google

Versuche mit Chlornatrium.

Tabelle VI.

$e = 0 \cdot 93$ $a = 26 \cdot 63$ $n_1 = 0 \cdot 06651$
$n = 0 \cdot 02587$ $b = 212 \cdot 61$ $n_2 = 0 \cdot 1354$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 1 \cdot 40$ $A = 11 \cdot 418$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 1 \cdot 65$ $B = 10 \cdot 637$
$m = 7$ $t = 16$ $C = 9 \cdot 664$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
361	2·54	2·53	0·01	0·04	0·06	—0·02	0·0127
578	3·81	3·98	—0·17	0·10	0·10	0·00	0·0201
1350	6·94	6·79	0·15	0·16	0·17	—0·01	0·0174
1901	8·24	8·09	0·15	0·22	0·20	0·02	0·0201
2797	9·46	9·34	0·12	0·31	0·23	0·08	0·0247
					Mittel	....	0·0190

Tabelle VII.

$e = 4 \cdot 11$ $a = 23 \cdot 05$ $n_1 = 0 \cdot 06625$
$n = 0 \cdot 05374$ $b = 792 \cdot 4$ $n_2 = 0 \cdot 07199$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 1 \cdot 40$ $A = 9 \cdot 72$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 1 \cdot 80$ $B = 40 \cdot 77$
$m = 11$ $t = 17$ $C = 36 \cdot 02$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
120	0·79	0·78	0·01	0·15	0·08	0·07	0·0345
214	1·44	1·35	0·09	0·15	0·14	0·01	0·0188
360	2·26	2·05	0·21	0·23	0·21	0·02	0·0186
1435	6·17	6·00	0·17	0·62	0·61	0·01	0·0184
3156	8·47	8·22	0·25	0·85	0·84	0·01	0·0183
					Mittel	....	0·0217

Digitized by Google

Tabelle VIII.

$e = 7 \cdot 46$ $a = 26 \cdot 63$ $n_1 = 0 \cdot 06151$
$n = 0 \cdot 09853$ $b = 425 \cdot 23$ $n_2 = 0 \cdot 1354$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 1 \cdot 40$ $A = 10 \cdot 45$
$\mathfrak{B} = 100$ $a_2 = 1 \cdot 65$ $B = 78 \cdot 01$
$m = 9$ $t = 16$ $C = 35 \cdot 44$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
367	2·36	2·32	0·04	0·23	0·22	0·01	0·0183
584	3·46	3·37	0·09	0·32	0·32	0·00	0·0171
1361	6·01	6·00	0·01	0·57	0·56	0·01	0·0164
1907	7·15	7·13	0·02	0·67	0·65	0·02	0·0152
					Mittel		0·0168

Versuche mit Bromkalium.

Tabelle IX.

$e = 3 \cdot 73$ $a = 26 \cdot 25$ $n_1 = 0 \cdot 06151$
$n = 0 \cdot 05328$ $b = 432 \cdot 9$ $n_2 = 0 \cdot 1354$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 0 \cdot 58$ $A = 11 \cdot 63$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 0 \cdot 80$ $B = 43 \cdot 31$
$m = 6$ $t = 13$ $C = 19 \cdot 68$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
362	2·50	2·49	0·01	0·46	0·45	0·01	0·0650
597	3·69	3·70	—0·01	0·72	0·65	0·07	0·0700
1677	6·73	6·78	—0·05	1·16	1·17	—0·01	0·0630
2070	7·26	7·30	—0·04	1·28	1·26	0·02	0·0648
2849	7·93	7·91	0·02	1·53	1·36	0·17	0·0698
3403	8·13	8·14	—0·01	1·45	1·50	— 0·05	0·0659
					Mittel		0·0664

Digitized by Google

Tabelle X.

$e = 7 \cdot 47$ $a = 26 \cdot 25$ $n_1 = 0 \cdot 06151$
$n = 0 \ 09768$ $b = 432 \cdot 9$ $n_2 = 0 \cdot 1354$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 0 \cdot 58$ $A = 10 \cdot 64$
$\mathfrak{B} = 100$ $a_2 = 0 \cdot 80$ $B = 79 \cdot 41$
$m = 8$ $t = 13$ $C = 36 \cdot 08$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
372	2·25	2·24	0·01	0·81	0·72	0·09	0·0708
602	3·30	3·20	0·10	1·01	1·03	—0·02	0·0604
1683	5·45	5·38	0·07	1·48	1·70	—0·22	0·0529
2077	5·83	5·63	0·20	1·74	1·78	—0·04	0·0597
3406	6·28	6·30	—0·02	1·82	1·99	—0·17	0·0580
					Mittel	....	0·0604

Versuche mit Jodkalium.

Tabelle XI.

$e = 3 \cdot 80$ $a = 26 \cdot 47$ $n_1 = 0 \cdot 06151$
$n = 0 \cdot 05295$ $b = 544 \cdot 7$ $n_2 = 0 \cdot 10676$

$\mathfrak{A} = 500$ $a_1 = 0 \cdot 65$ $A = 11 \cdot 57$
$\mathfrak{B} = 50$ $a_2 = 0 \cdot 90$ $B = 42 \cdot 97$
$m = 5$ $t = 7 \cdot 5$ $C = 24 \cdot 76$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
120	0·83	0·83	0·00	1·28	1·39	—0·11	0·451
218	1·33	1·32	0·01	2·21	2·18	0·03	0·496
327	1·71	1·75	—0·04	2·72	2·85	—0·13	0·480
641	2·43	2·49	—0·06	3·82	3·95	—0·13	0·487
1409	2·73	3·01	—0·28	4·71	4·69	0·02	0·546
					Mittel	....	0·492

Digitized by Google

Tabelle XII.

$e = 7\cdot40$	$a = 26\cdot47$	$n_1 = 0\cdot06151$
$n = 0\cdot09708$	$b = 544\cdot7$	$n_2 = 0\cdot10676$
$\mathfrak{A} = 500$	$a_1 = 0\cdot65$	$A = 10\cdot66$
$\mathfrak{B} = 100$	$a_2 = 0\cdot90$	$B = 78\cdot79$
$m = 7$	$t = 7\cdot5$	$C = 45\cdot39$

t	x gefunden	x berechnet	Δx	y gefunden	y berechnet	Δy	k
124	0·70	0·71	—0·01	2·02	2·30	—0·28	0·460
222	1·01	1·05	—0·04	2·94	3·21	—0·27	0·468
332	1·23	1·30	—0·07	3·79	3·94	—0·15	0·501
645	1·53	1·60	—0·07	4·75	4·80	—0·05	0·510
1413	1·61	1·73	—0·12	5·20	5·23	—0·03	0·534
					Mittel		0·495

Berechnung von x und y.

Die Berechnung der Werte von x geschah in folgender Weise:

Löst man Gleichung (6) nach y auf und setzt in Gleichung (4) ein, so erhält man

$$dt = f(x).dx, \tag{7}$$

wobei

$$f(x) = \frac{1}{K[C10^{-kx} - (C - A + x)]}$$

und

$$k = \frac{K_3}{K.2\cdot3026} \text{ ist.}$$

Die Gleichung (7) ist nicht in geschlossener Form integrierbar und t muß näherungsweise berechnet werden. t kann als die von der Kurve $f(x)$, der Abszissenachse, einer fixen (hier Ordinatenachse) und einer laufenden Ordinate eingeschlossene Fläche angesehen werden. Diese kann dann nach der Simpsonschen Regel berechnet werden.

Digitized by Google

Es wurden so t-Werte für äquidistante x berechnet. Die Intervalle der x wurden nach Bedarf zu 0·4, 0·2 oder 0·1 gewählt. Die t-Werte der Versuche fielen nun zwischen je zwei derart errechnete t hinein. Für sie wurde dann das zugehörige x durch lineare Interpolation bestimmt, was wegen der Kleinheit der gewählten x-Intervalle zulässig ist.

Diese umständliche Methode läßt sich nicht selten sehr vereinfachen. Ist nämlich kx klein, so kann man die Exponentialgröße in eine Reihe entwickeln und mit der ersten Potenz von x abbrechen. Man erhält so:

$$C10^{-kx}-(C-A+x) = A-\left(\frac{K_8 C}{K}+1\right)x.$$

Das heißt: Der reziproke Wert von $f(x)$ ist eine lineare Funktion von x. In jenen Bereichen, innerhalb deren diese lineare Beziehung zutrifft, wurde daher gesetzt

$$f(x) = \frac{1}{K(a-bx)} \tag{8}$$

und die Koeffizienten a und b aus den berechneten Werten von $[C10^{-kx}-(C-A+x)]$ abgeleitet. Diese a und b sind begreiflicherweise von A, beziehungsweise $\left(\frac{K_8 C}{K}+1\right)$ ein wenig verschieden. Durch Einsetzung von (8) in (7) und Integration erhält man

$$bKt = \log\text{nat}\,\frac{a}{a-bx}, \tag{9}$$

welche Formel x aus t bequem zu berechnen gestattet.

Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß die Größe C, die in den Tabellen in Kubikzentimetern Silberlösung angegeben ist, für diese Rechnungen in derselben Einheit wie A und x, also am bequemsten in Kubikzentimeter Barytlauge ausgedrückt werden muß.

Aus den so erhaltenen x berechnet wurden mit Hilfe der Gleichung (6) die y berechnet erhalten, und zwar in Kubikzentimetern Silberlösung, wenn C in dieser Einheit gemessen ist.

Digitized by Google

Ergebnisse der Berechnung.

Die Brauchbarkeit der verwendeten Formeln ergibt sich am unmittelbarsten aus dem Vergleich der gefundenen und berechneten x und y. Die gefundenen x und y werden sowohl durch die Fehler der Anfangskonzentrationen als auch durch Fehler der Titrationen zur Zeit t beeinflußt und können daher leicht um $0 \cdot 2\, cm^3$ fehlerhaft sein. Die größte gefundene Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung (0·28) übersteigt allerdings diesen Betrag etwas. Aber die große Mehrzahl der Differenzen bleibt weit unter diesem Werte, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Versuche mit	Zahl der Beobachtungen	Δx bis 0·1	Δx 0·1 bis 0·2	Δx über 0·2	Δy bis 0·1	Δy 0·1 bis 0·2	Δy über 0·2
Chloriden	40	23	14	3	28	8	4
Bromiden	11	10	1	—	8	2	1
Jodiden	10	8	1	1	4	4	2

Die k zeigen bei den Jodidversuchen befriedigende, bei den Bromidversuchen ausreichende Konstanz. Dagegen scheint dies auf den ersten Blick bei den Chloridversuchen nicht der Fall zu sein. Dies kommt aber nur daher, daß die Konstanten insbesondere für kleine Werte von $\frac{y}{C}$, wie sie bei den Chloridversuchen ausschließlich auftreten, von den Fehlern der Halogenbestimmung in sehr hohem Maße beeinflußt werden. Selbst in den günstigsten Fällen, nämlich bei den letzten Beobachtungen der Versuchsreihen, wo $\frac{y}{C}$ den größten Wert hat, beeinflußt ein Fehler der Silbertitrierung um $0 \cdot 2\, cm^3$ die Konstante bei den Chloridversuchen um 20 bis 60% ihres Wertes (je nach dem Werte von C und $\frac{y}{C}$); bei Beobachtungen mit weniger weit vorgeschrittenem Umsatz kann der Einfluß eines Titrationsfehlers von 0·2 ein Vielfaches des Wertes der Konstanten erreichen. Bei den Bromid- und Jodidversuchen liegen die Verhältnisse günstiger; bei den Jodidversuchen beeinflußt der

Digitized by Google

gleiche Titrationsfehler die Konstante nur um 4 bis 16 %. Ein Fehler von gleicher Größe wird durch einen Fehler der Anfangskonzentration des Halogens eingeführt und dieser zweite Fehler kann sich in ungünstigen Fällen zu dem ersten addieren. Somit ist die scheinbare Inkonstanz der k bei den Chloridversuchen begreiflich. Insofern ganze Versuchsreihen (Tabelle IV und V) stark abweichende k-Werte geben, muß die Ursache in einem Fehler von C gesucht werden, während starke Schwankungen der k in derselben Versuchsreihe von Fehlern der einzelnen Titrierungen herrühren.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Wasserverseifung und die durch Halogenwasserstoffsäuren oder Halogensalze bewirkte Umsetzung der Sulfosäureester, welche in der Bildung von Alkylhalogen und Sulfosäure besteht, Nebenreaktionen sind. Die durch die Halogenverbindung erzeugte Nebenreaktion ist eine ausschließliche Wirkung des Halogenanions, was durch die Äquivalenz der Wirkung von Säure und Salz hervorgeht. Außerdem ergibt sich, daß für die Halogennebenreaktion die Wasserstoffionen ebenfalls wie für die Wasserverseifung ohne Einfluß sind.

Die von R. Wegscheider aufgestellten, diese Verhältnisse beschreibenden Gleichungen[1] haben sich innerhalb des Umfanges der Untersuchungen als völlig zureichend erwiesen, was durch die Konstanten und durch die zurückgerechneten Werte von x und y dargetan wird.

Ich fühle mich verpflichtet, am Schlusse dieser Arbeit Herrn Prof. Wegscheider für die mir zu teil gewordene Unterstützung wärmstens zu danken.

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *41*, 52 (1902).


Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren.

XIV. Abhandlung:

Über inaktive Asparaginsäure

von

Rudolf Wegscheider, k. M. k. Akad., und **Erich Frankl.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Einleitung.[1]

Da die Bildung von Estersäuren unsymmetrischer Dicarbonsäuren nach den von mir gegebenen Regeln nur zum Teil durch sterische Einflüsse, zum Teil aber durch den chemischen Charakter der Substituenten bestimmt wird und da die meisten Substituenten negativierend wirken, war die Untersuchung von Aminodicarbonsäuren von besonderem Interesse. Wenn die Aminogruppe positivierend wirkt,[2] so muß das der Aminogruppe benachbarte Carboxyl nicht nur das sterisch behinderte, sondern auch das schwächer saure sein. Dann ist die Veresterung des von der Aminogruppe entfernteren Carboxyls nicht bloß durch Chlorwasserstoff und Alkohol, sondern auch bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf saure Salze zu erwarten, während diese beiden Reaktionen sonst meist verschiedene Estersäuren geben.

---

[1] Von Rudolf Wegscheider.

[2] Vergl. dazu übrigens Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *26*, 1275 (1905).

Digitized by Google

Ich habe daher Herrn Frankl veranlaßt, einige Versuche über die Veresterung der inaktiven Asparaginsäure zu machen,[1] welche den Vorteil bot, daß ihre isomeren Äthylestersäuren bekannt und deren Konstitution ermittelt ist.[2] Die Schwierigkeit der Isolierung der Estersäuren (insbesondere bei Gegenwart von Chlorammonium und anderen Salzen), ihre Verseifbarkeit und die geringe Beständigkeit der Asparaginsäure haben jedoch bewirkt, daß die Untersuchung mit der zur Verfügung stehenden Substanzmenge nur unvollständig durchgeführt werden konnte.

Immerhin ist es wahrscheinlich geworden, daß die oben ausgesprochene Erwartung mit den Tatsachen im Einklang steht. Piutti hat bereits gezeigt, daß die Veresterung mit Chlorwasserstoff und Alkohol, wie zu erwarten, die 2-Aminobernstein-4-äthylestersäure (von Piutti β-Estersäure genannt) gibt. Dieselbe Estersäure hat Frankl bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das neutrale Silbersalz erhalten und es wahrscheinlich machen können, daß sie ihre Entstehung der vorangehenden Bildung von saurem Silbersalz verdankt.

ersuche.[3]

Darstellung der inaktiven Asparaginsäure.

Aktive Asparaginsäure wurde nach den Angaben von H. Schiff[4] aus käuflichem Asparagin dargestellt. Aus der durch einmaliges Umkristallisieren gereinigten Säure wurde die inaktive Asparaginsäure durch Erhitzen in einer Pfungstschen Röhre mit einem Äquivalent Salzsäure (Dichte 1·107) auf 170 bis 180° gewonnen.[5]

Im allgemeinen war die Umwandlung nach 6 bis 7 Stunden beendet. Doch geschah es bisweilen, daß nach dieser Zeit noch

---

1 Andere Aminodicarbonsäuren werden noch in meinem Laboratorium untersucht.

2 Piutti, Gazz. chim., *17*, 127 (1887); *18*, 457, 472, 478 (1888).

3 Von Erich Frankl.

4 Berichte der Deutschen chem. Ges., *17*, 2929 (1884).

5 Michael und Wing, Berichte der Deutschen chem. Ges., *17*, 2984 (1884).

Digitized by Google

optische Aktivität vorhanden war, sodaß diese Portionen neuerdings erhitzt werden mußten. Allzu langes Erhitzen mußte vermieden werden, da sich sonst auch Fumarsäure bildet. Auch die Bildung gasförmiger Produkte wurde beobachtet. Diese Gase bilden sich auch schon nach kürzerem Erhitzen (zwei Stunden) und haben einen an Äthylamin erinnernden Geruch; nach längerem Erhitzen entweichen sie beim Öffnen des Ventils mit ziemlicher Heftigkeit.

Das Reaktionsprodukt wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ziemlich viel Salzsäure entwich; während des Eindampfens wurde oftmals umgerührt, da sich an der Oberfläche eine Haut bildete, die das Eindampfen der Flüssigkeit hemmte.

Hiedurch entstand schließlich ein Gemisch von Sirup und Kristallen; dieses wurde einige Tage im Vakuum über Kalk stehen gelassen, das Vakuum dabei aber von Zeit zu Zeit unterbrochen, um die Substanz umzurühren. Auf diese Weise kann ein weiterer Teil der Salzsäure entfernt werden. War der Geruch derselben fast ganz verschwunden, wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung, wenn sie stark dunkelbraun war, mit Tierkohle gekocht, filtriert und stark eingeengt.

Durch vorsichtiges Versetzen mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol konnte nun die Asparaginsäure fast vollständig gefällt werden.

Wolff[1] hat dies dadurch erreicht, daß er das Chlorhydrat in zwei gleiche Teile schied, den einen dieser Teile mit Ammoniak neutralisierte und durch Zusetzen des anderen die Säure fällte. Da die Asparaginsäure in einer Chlorammonlösung bedeutend leichter löslich ist als in Wasser und selbst durch Darstellung der Kupfersalze schwer rein aus solchen Lösungen gewonnen werden kann,[2] wurde das oben erwähnte Verfahren, bei dem viel weniger Chlorammon entsteht, gewählt. Wie weit die Umwandlung in inaktive Säure vor sich gegangen war, konnte durch Polarisation erkannt werden; dabei wurden die

---

[1] Annalen, *75*, 295 (1850).

[2] Vergl. H. Schiff, Berichte der Deutschen chem. Ges., *17*, 2930 bis 2931 (1884).

Digitized by Google

Angaben von Cook[1] benützt. Eine Unterscheidung durch Vergleich der Schmelzpunkte der aktiven und inaktiven Säure konnte nicht benützt werden, da beide fast das gleiche Verhalten im Schmelzpunktröhrchen[2] zeigen; eine Benützung der Schmelzpunkte der Chlorhydrate konnte wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit[3] nicht stattfinden.

Auf die beschriebene Art können bis zu 70% inaktive Asparaginsäure gewonnen werden.

Ein Salzsäureüberschuß ist unbedingt schädlich. Beim Erhitzen der aktiven Säure mit zwei Äquivalentgewichten Salzsäure wurde die Zeit der Umsetzung in die inaktive Form sehr verzögert; so zeigte sich die Säure selbst nach acht- bis neunstündigem Erhitzen noch immer deutlich aktiv. Anderseits hat ein noch längeres Erhitzen eine weitgehende Zersetzung unter Bildung der oben erwähnten gasförmigen Produkte zur Folge.

Einige andere Arten der Darstellung, die versucht wurden, ergaben alle bedeutend schlechtere Ausbeuten.

Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung[4] der Asparaginsäure im Rohr auf 140 bis 150° setzt sich ein nicht unbedeutender Teil in Äpfelsäure um (die Säure zeigte ausgeäthert nach dem Verdunsten des Äthers den Schmelzpunkt 100°), während die Lösung noch stark aktiv bleibt. Erhitzen von Maleïn- oder Fumarsäure mit alkoholischem oder wässerigem Ammoniak gab bloß 30 bis 40% der berechneten Menge inaktive Asparaginsäure, übereinstimmend mit den Angaben von Engel.

Ein noch ungünstigeres Resultat erhielt ich bei der Darstellung aus Äpfelsäure nach den Angaben von Wolff.[5]

Die Reinheit der erhaltenen inaktiven Asparaginsäure wurde durch Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz geprüft.

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *30*, 296 (1897).

[2] Vergl. Michael, Berichte der Deutschen chem. Ges., *28*, 1632 (1895).

[3] Pasteur, Annalen, *82*, 327 (1852).

[4] R. Engel, C. r., 104, 1805.

[5] Annalen, *75*, 293 (1850).

Digitized by Google

0·2734 *g* Asparaginsäure gaben 0·1332 *g* H_2O, 0·3567 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_4N$
H	5·45	5·30
C	35·58	36·06

Veresterung mit Äthylalkohol und Salzsäure.

Die Veresterung der inaktiven Asparaginsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff hat bereits Piutti [1] untersucht und dabei die von ihm als β-Asparaginäthylestersäure bezeichnete Estersäure erhalten, welche die Aminogruppe in α-Stellung zum freien Carboxyl enthält. Ich habe den Versuch (unter etwas veränderten Bedingungen) wiederholt und dabei insbesondere auch nach der zweiten Estersäure gesucht, deren Bildung in geringer Menge Piutti für wahrscheinlich hält.[2]

10 *g* der inaktiven Säure wurden mit 100 cm^3 über Kalk destilliertem Äthylalkohol versetzt und in die Suspension eine Stunde lang bei Zimmertemperatur und dann etwas über eine Stunde in der Hitze trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei vollständige Lösung eintrat; hierauf wurde im Salzsäurestrom erkalten gelassen. Nach dem Abdampfen des Alkohols erhielt man einen zähflüssigen Sirup, der stark den Geruch von Chlorwasserstoff zeigte. Zur Entfernung desselben wurde der Sirup durch ungefähr vier Wochen im Vakuum über Kalk stehen gelassen und möglichst oft gut durchgerührt.

Das so erhaltene, ziemlich feste Reaktionsprodukt wurde nun in möglichst wenig Wasser gelöst, mit Ammoniak genau neutralisiert und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieben einige Tropfen einer schwer beweglichen Flüssigkeit zurück, die wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Vermutlich enthielt sie Neutralester, aber jedenfalls bildet sich dieser nur sehr schwer. Meine diesbezügliche Wahrnehmung

[1] Gazz. chim., *18*, 478 (1888).

[2] A. a. O., p. 476.

Digitized by Google

befindet sich im Einklang mit den Beobachtungen Piutti's. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß Curtius und Koch[1] sowie E. Fischer[2] aus aktiver Asparaginsäure mit kochendem Alkohol und Chlorwasserstoff den Neutralester in besserer Ausbeute erhalten zu haben scheinen.

Die wässerige Lösung wurde mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat und etwas frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Kupferhydroxyd versetzt und vollständig eindunsten gelassen. Der Rückstand wurde dann mit kaltem Wasser verrieben und filtriert, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gab, also frei war von Chlorammon. Die Lösung der NH_4Cl-haltigen Kupfersalze wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Einengen der Lösung und Fällung mit Alkohol wurden 1·85 *g* Kristalle erhalten, die aber vom Salmiak nicht getrennt werden konnten.

Ein Teil des in Wasser ungelöst gebliebenen Kupfersalzes wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und damit eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel ausgeführt.

Es gaben 0·1895 *g* Substanz 0·2339 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_8N_2Cu$
OC_2H_5	23·7	23·45

Es lagen also jedenfalls nur Kupfersalze der Asparaginäthylestersäuren vor.

Da nach Piutti[3] das Kupfersalz der α-Estersäure in Wasser fast unlöslich ist, während das Salz der β-Estersäure aus kochendem Wasser umkristallisiert werden kann, wurde das erhaltene analysenreine Kupfersalz in kochendes Wasser eingetragen und das ungelöst bleibende neuerdings in derselben Weise behandelt. In dem schwerstlöslichen Teil wäre die α-Estersäure zu erwarten gewesen, wenn sie in erheblicher Menge gebildet worden wäre. Indessen gab dieser Anteil nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff, Einengen im Vakuum

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *18*, 1293 (1885).

[2] Berichte der Deutschen chem. Ges., *34*, 452 (1901). Siehe auch *37*, 4599 (1904).

[3] Gazz. chim., *18*, 459, 461 (1888).

Digitized by Google

und Fällen mit Alkohol die β-Estersäure (Schmelzpunkt 198 bis 200°, 0·12*g*), während die durch weiteres Eindunsten erhaltene zweite Fraktion den Schmelzpunkt 190° zeigte, also auch im wesentlichen β-Estersäure war. Die in Lösung gegangenen Anteile des Kupfersalzes gaben ebenfalls nicht ganz reine β-Estersäure (Schmelzpunkt 188°), deren Schmelzpunkt durch Fällen aus wässeriger Lösung durch Alkohol noch erhöht werden konnte. Die Bildung erheblicher Mengen von α-Estersäure war also nicht nachweisbar. Daß die β-Estersäure das Hauptprodukt der Reaktion ist, geht bereits aus den Angaben von Piutti hervor, der von 100 *g* Säure 45 *g* Säure als solche zurückgewonnen und daneben 40 *g* β-Estersäure erhielt.

Bei der Zerlegung des Kupfersalzes wurde das Kupfersulfid in äußerst feiner Verteilung gewonnen, so daß seine Trennung durch Filtrieren erst möglich war, nachdem mit frisch gefälltem Baryumsulfat geschüttelt worden war. Die Filtrate vom Kupfersulfid wurden bei 30 bei 40° unter einem Druck von zirka 20 *mm* eingeengt, dann mit Alkohol versetzt und, wenn nötig, noch weiter eindunsten gelassen.

Silbersalze.

Die Darstellung reiner Silbersalze der inaktiven Asparaginsäure ist keine so einfache Aufgabe, als die vorliegenden Angaben erwarten lassen.

Wolff[1] hat neutrales Silbersalz (mit 61·6 und 62·0% Ag) erhalten durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes mit überschüssigem Silbernitrat und führt die besondere Leichtlöslichkeit des Salzes in überschüssigem Ammoniak an. Zur Darstellung aus nicht ganz reiner Säure (die meist noch etwas Chlorammon enthält, s. o.) empfiehlt er Fällung der Verunreinigung mit Silbernitrat, Filtration und dann Fällung des Salzes mit Ammoniak.

Pasteur[2] gewann ein Salz mit 62·3% Ag, indem er zu der Lösung der Asparaginsäure in überschüssigem Ammoniak Silbernitrat hinzufügte; zuerst entsteht ein sich beim Umrühren wieder auflösender, dann ein bleibender Niederschlag.

[1] Annalen, *75*, 296 (1850).

[2] Annalen, *82*, 328 (1852).


Digitized by Google

Bei den Versuchen, das Silbersalz darzustellen, wurde nun folgendes beobachtet:

1. Beim Lösen der Asparaginsäure in der berechneten Menge Ammoniak unter Erwärmen werden ziemlich beträchtliche Mengen Ammoniak nicht gebunden, sondern entweichen. Die Fällung der auf diese Weise erhaltenen Lösung mit Silbernitrat ergab Silbersalze[1] mit viel zu niederem Silbergehalt (39 bis 45% statt der berechneten 62·5%).

2. Lösungen der Säure in der für das Neutralsalz berechneten Ammoniakmenge gaben Salze mit einem Silbergehalt von 50·0 bis 50·3%. Wurde die berechnete Menge Silbernitrat zugesetzt, filtriert und neuerdings Silbernitrat zur Lösung gegeben, wurde noch eine Fällung mit gleichem Silbergehalt erhalten. Die Gesamtausbeute war höher, als der theoretisch zu erwartenden Menge Neutralsalz entsprach.

Durch die Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung wurden gefunden:

I. 0·2045 *g* Substanz gaben 0·0906 *g* CO_2 und 0·0518 *g* H_2O,
II. 0·3022 *g* Substanz gaben 0·1288 *g* CO_2 und 0·0482 *g* H_2O,
III. 0·2048 *g* Substanz gaben 10·5 *cm*³ N, gemessen bei 15° C. und 750 *mm*.

In 100 Teilen

	Gefunden			Berechnet für $C_4H_6O_7N_2Ag_2$
	I	II	III	
C	12·1	11·6	—	11·7
H	2·8	1·8	—	1·5
N	—	—	6·0	6·8
Ag	50·0	bis	50·3	52·6

Die durch die Analysen gefundenen Zahlen stimmen zwar nicht ganz überein, nähern sich aber noch am meisten den für saures Salz + $AgNO_3$ berechneten; die Annahme, daß der Niederschlag größtenteils aus solchem Salz bestehe, wurde noch durch eine Bestimmung des Nitratstickstoffs gestützt[2]

[1] Alle hier angeführten Versuche wurden mehrmals wiederholt. Die Bestimmungen selbst geschahen durch Glühen der Silbersalze und Wägung des so erhaltenen Silbers.

[2] Die Bestimmung geschah in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen mit Zinkstaub und Kalilauge und Titration des abdestillierten Ammoniaks. Ein Kontrollversuch mit Asparaginsäure entsprach einem Fehler von höchstens 0·1 bis 0·2%.

Digitized by Google

Es gaben 1·0990 *g* Substanz 26·2 *cm*³ Schwefelsäureverbrauch (Gehalt: 0·00418 *g* H_2SO_4 im Kubikzentimeter).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_7N_2Ag_2$
N (in NO_3).....	2·82	3·4

3. Wird die Fällung in einer Ammoniak im Überschuß enthaltenden Lösung vorgenommen, so erhöht sich der Silbergehalt auf zirka 58 bis 60%, die Ausbeute wird aber bedeutend verschlechtert; am vorteilhaftesten erwiesen sich Fällungen in Lösungen von 1 Molekül Säure + 3 Molekülen Ammoniak, die durchschnittlich 59 bis 61% Ag enthielten.

4. Werden die Lösungen, welche das Silbersalz in Ammoniak gelöst enthalten, vorsichtig mit Salpetersäure gefällt, erhält man das Silbersalz in einer sehr voluminösen, an Gelatine erinnernden Form, die die ganze Lösung fest werden läßt. Nach längerem Stehen und durch kräftiges Reiben wird das Salz kristallinisch und zeigt dann einen Silbergehalt von 47·6%. Für das saure Silbersalz der Asparaginsäure berechnen sich 45·0%, für die früher erwähnte Doppelverbindung mit $AgNO_3$ 52·6%.

Veresterung der Silbersalze mit Jodäthyl.

1·5 *g* asparaginsaures Silber vom Silbergehalt 61·3% wurden mit überschüssigem Jodäthyl zwei Tage stehen gelassen, dann vom Jodäthyl durch Darüberleiten eines trockenen Luftstromes befreit und mit einer größeren Menge heißen Äthylalkohols ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand durch sehr verdünnte wässerige Ammoniaklösung neutralisiert, hierauf ausgeäthert und die ätherische Lösung durch Chlorcalcium getrocknet. Durch Verdunstenlassen des Äthers erhielt man einen Sirup, der bei 17 bis 20 *mm* Druck destilliert werden konnte; das als Heizflüssigkeit dienende Ölbad hatte dabei eine Temperatur 155 bis 160°.

Das überdestillierte Öl kann nach seinem Verhalten wohl nur der Diäthylester der Asparaginsäure oder einer am Stick-

Digitized by Google

stoff äthylierten Asparaginsäure gewesen sein. Körner und Menozzi[1] geben für trockenen Asparaginsäurediäthylester den Siedepunkt 150 bis 154° bei 25 *mm* Druck an, was mit den eben mitgeteilten Umständen, unter denen der Körper überdestillierte, genügend übereinstimmt. Indessen gab eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel nur 36·8% OC_2H_5 (berechnet für $C_4H_5O_2N(OC_2H_5)_2$ 47·6%, für $C_4H_3O_2(NHC_2H_5)(OC_2H_5)_2$ 41·4%).

Ob hier ein zufälliger Analysenfehler vorliegt, konnte ich nicht untersuchen, da infolge eines zu spät bemerkten Rechenfehlers der große Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Zahl erst nach Abschluß der Versuche bemerkt wurde. Immerhin ist es möglich, daß das Defizit durch Verharzung[2] oder dadurch entstand, daß während der Analyse ein Teil des Äthyls an den Stickstoff wandert.[3] Wenn diese Umstände mitspielen, kann das Analysenresultat auch von der Art der Ausführung (z. B. von der Schnelligkeit des Erhitzens) abhängen. In der Tat habe ich bei einem anderen, im übrigen ergebnislosen Versuch über die Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz, bei dem eine andere Art der Aufarbeitung (fraktionierte Fällung des Reaktionsproduktes aus benzolischer Lösung mit Petroläther) versucht wurde, einen Neutralester erhalten, dessen Analyse wesentlich andere Zahlen gab:

0·2504 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5808 *g* AgJ und nach Herzig-Meyer 0·0322 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_5O_2N(OC_2H_5)_2$	Berechnet für $C_4H_3O_2(NHC_2H_5)(OC_2H_5)_2$
OC_2H_5	44·5	47·6	41·4
C_2H_5 am N ..	1·6	—	13·4

Eine Substanz von den Eigenschaften des Neutralesters habe ich übrigens in kleiner Menge auch aus einem silberärmeren Salz (mit 50% Ag) erhalten.

Die vom Ausäthern zurückbleibende wässerige Lösung wurde nun mit Kupferacetat und soviel frisch gefälltem Kupferhydroxyd versetzt, als die Flüssigkeit zu lösen im stande war.

---

[1] Gazz. chim., *17*, 228.

[2] Siehe die Literatur bei Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Berlin, Springer, 1903, p. 494.

[3] Vergl. Decker und Solonina, Berichte der Deutschen chem. Ges., *35*, 3222 (1902).

Digitized by Google

Durch fast vollständiges Eindunsten der Lösung bei Zimmertemperatur, nachheriges Eintragen des Rückstandes in siedendes Wasser und fraktionierte Kristallisation wurden drei Fraktionen erhalten, die durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Die so erhaltenen Niederschläge von Schwefelkupfer waren so fein verteilt, daß vor der Filtration der bereits erwähnte Kunstgriff (kräftiges Schütteln mit frisch gefälltem Baryumsulfat) angewendet werden mußte.

Durch Eindunsten bei zirka 40° im Vakuum und Versetzen mit Alkohol wurden in allen drei Partien weiße feste Ausscheidungen erhalten.

Aus der ersten Fraktion wurde so eine Substanz erhalten, die sich im Schmelzpunktsapparate wie Asparaginsäure verhielt und bei einer Äthoxylbestimmung mit 1 *g* nur eine schwache Trübung der Silberlösung ergab. Auch bei der dritten Fraktion wurde (allerdings erst nach mehrmaligem Umkristallisieren) Asparaginsäure gewonnen, an der auch die Abwesenheit von am Stickstoff gebundenem Alkyl nachgewiesen wurde. Dagegen gab die zweite Fraktion 0·35 *g* Kristalle vom Schmelzpunkt 190°, die im wesentlichen β-Asparaginsäureester war. Die Analyse deutet auf eine geringe Verunreinigung mit der am Stickstoff alkylierten Substanz hin. Doch ist auch im Hinblick auf die bereits erwähnte Beobachtung von Decker und Solonina denkbar, daß das am Stickstoff gefundene Äthyl erst während der Analyse entstand.

0·2719 *g* Substanz ergaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3539 *g* AgJ, beim Erhitzen auf 260 bis 265° nach Herzig und Meyer weitere 0·0422 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_4H_6O_3N(OC_2H_5)$	$C_4H_4O_3(NHC_2N_5)(OC_2H_5)$
OC_2H_5	25·0[1]	27·8	23·6
C_2H_5 am Stickstoff	1·9	—	15·3

[1] Rechnet man das gesamte AgJ auf Äthoxyl um, so erhält man 27·9%, in guter Übereinstimmung mit der Formel der Estersäure.



Das bei der Aufarbeitung ungelöst gebliebene Jodsilber enthielt noch eine merkliche Menge organischer Substanz, und zwar mindestens zum Teil in Form von Silbersalzen, da der wässerige Auszug nach dem Glühen und Lösen in Salpetersäure mit Salzsäure Chlorsilber gab.[1] Es handelte sich jedenfalls um unangegriffenes, asparaginsaures Silber, da weder Äthoxyl noch am Stickstoff gebundenes Äthyl nachgewiesen werden konnte.

Der Versuch hat also die Bildung eines Neutralesters, von freier (nicht mehr am Silber gebundener) Asparaginsäure und β-Asparaginäthylestersäure ergeben. Die Bildung von Asparaginsäure zeigt, daß während des Versuches Säure gebildet wurde. Anderseits weist die Gegenwart organischer Substanzen im Jodsilber darauf hin, daß kein freier Jodwasserstoff übrig blieb, da dieser wohl mit den Silbersalzen reagiert hätte. Da Asparaginsäure selbst unter den Versuchsbedingungen durch Alkohol nicht merklich verestert wird, kann die Estersäure kaum bei der Aufarbeitung aus Asparaginsäure entstanden sein. Daher verdankt sie ihre Entstehung wahrscheinlich der Einwirkung von Jodäthyl auf intermediär gebildetes saures asparaginsaures Silber.

Es muß übrigens bemerkt werden, daß bei 17 tägiger Einwirkung von Jodäthyl auf 40 *g* asparaginsaures Silber (mit 55·6% Ag) aus den Kupfersalzen in kleiner Menge (0·09 *g*) kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 158° erhalten wurden. Dieser Schmelzpunkt nähert sich dem der Asparagin-α-Äthylestersäure. Da aber die Menge zur weiteren Reinigung und Analyse nicht ausreichte, kann über die Natur dieses Körpers nichts ausgesagt werden.

Versuch einer Halbverseifung des Neutralesters.

Zu 7 *g* in Alkohol gelöstem Asparaginsäureester wurden allmählich 40 cm^3 alkoholisches Kali (entsprechend 1 Molekül)

[1] Auch nach viertägigem Stehen von asparaginsaurem Silber mit Jodäthyl konnten noch organische Silbersalze nachgewiesen werden, dagegen nicht mehr nach 17 Tagen, wobei am Schlusse zwei Stunden gekocht wurde. Die vollständige Umsetzung braucht also ziemlich lange.


Digitized by Google

gegeben. Bei einem Zusatz von ungefähr 20 cm^3 schied sich ein äußerst voluminöser Niederschlag aus (man konnte das Gefäß, in dem die Substanz enthalten war, umkehren, ohne daß diese ausfloß). Der (schlecht filtrierbare) Niederschlag wurde nun abgesaugt, in wenig Wasser gelöst; mit Essigsäure wurden daraus 0·7 *g* Asparaginsäure gefällt. Das Filtrat vom erwähnten Niederschlage enthielt noch immer Neutralester (nachgewiesen in einer Probe durch Versetzen mit Wasser und Ausäthern), es wurden daher die übrigen 20 cm^3 der Kalilösung zugegeben und, da die Lösung stark alkalisch reagierte, erst $^1/_4$ Stunde und nach neuerlicher Probe 2 Stunden gekocht, endlich 36 Stunden stehen gelassen.

Die Lösung enthielt 1 *g* Niederschlag, der abgesaugt wurde; er erwies sich ebenfalls als ein Kalisalz der Asparaginsäure, war aber nicht so voluminös als der zuerst erhaltene.

Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert, es konnten dadurch 1·2 *g* unveränderter Neutralester zurückgewonnen werden.

Die ausgeätherte Lösung wurde eindunsten gelassen, mit Essigsäure angesäuert und fraktioniert kristallisiert; es konnte aber nur Asparaginsäure, keine Estersäure erhalten werden (zirka 3 *g*).

Da aus Materialmangel der Versuch nicht wiederholt werden konnte, mußte ich es dahingestellt sein lassen, ob nicht doch der Neutralester unter geeigneten Bedingungen zur Estersäure verseift werden kann.

E. Fischer[1] vermutet, daß bei längerem Kochen des Neutralesters der aktiven Asparaginsäure Estersäuren entstehen.

Einwirkung von Jodäthyl auf das saure Kalisalz der Asparaginsäure.

20 *g* inaktive Säure wurden mit 1 Molekül wässeriger Kalilösung (30 cm^3) versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb ein Sirup zurück, der auch bei längerem Stehen im Vakuum nicht erstarrte. Durch Trocknen bei 100°

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *34*, 453 (1901).

Digitized by Google

wurde eine feste, glasartige Masse erhalten, die sich als überaus zerfließlich erwies.

Diese Substanz wurde nun mit Alkohol überschichtet, mit 50 *g* Jodäthyl versetzt und zirka 100 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt; während dieser Zeit ging der Sirup in Lösung und diese färbte sich rotbraun.

Beim Eindampfen der Lösung entwich deutlich Jodwasserstoff; der Abdampfrückstand erwies sich als Gemisch von Jodkalium und Asparaginsäure.

Veresterte Substanz war also nicht entstanden, oder — was wahrscheinlicher ist — war durch den gebildeten Jodwasserstoff wieder verseift worden.

Einwirkung von Alkohol auf Asparaginsäure.

5 *g* *i*-Asparaginsäure wurden im Einschmelzrohre mit 50 cm^3 Alkohol 24 Stunden auf 93° erhitzt; die Säure war nach dieser Zeit fast ganz unverändert geblieben (die alkoholische Lösung gab nach dem Eindampfen einen ganz geringen sirupösen Rückstand).

Als die gleichen Mengen 10 Stunden lang auf zirka 200° erhitzt wurden, ging das meiste in Lösung. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich eine heftige Gasentwicklung.

Aus dem Inhalte der Röhre konnte neben 3·5 *g* unveränderter Asparaginsäure nur verkohlte Substanz und ein aus ammoniakalischer Lösung durch Äther ausschüttelbarer Sirup gewonnen werden, der auch nach monatelangem Stehen im Vakuum nicht erstarrte und sich beim Destillieren im Vakuum zersetzte.

Da somit Asparaginsäure beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° weitgehend zersetzt wird, wurden 20 *g* inaktive Asparaginsäure mit zirka 200 cm^3 Äthylalkohol durch 9 Stunden auf 150° bis 160° erhitzt. Der Röhreninhalt war schwach braun gefärbt und ließ beim Öffnen der Röhre ein Gas entweichen, das an Salzsäure nichts Erhebliches abgab, in Barytwasser aber einen weißen Niederschlag erzeugte, also Kohlendioxyd war.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Teil war in Wasser löslich, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol fällbar, zeigte keinen deutlichen Schmelzpunkt, sondern begann sich

Digitized by Google

oberhalb 230° dunkel zu färben; Proben auf etwa eingetretene Äthylgruppen ergaben negative Resultate. Es war also wesentlich unveränderte Säure.

Der in Alkohol gelöste Anteil des Röhreninhaltes wurde eingedampft und gab als Rückstand einen zähen dunklen Sirup. Durch Auflösen in wenig Alkohol und Fällung mit Benzol konnte ein Öl erhalten werden, von dem dekantiert wurde. Durch Stehenlassen des Öles im Vakuum durch mehrere Wochen schieden sich daraus Kristalle ab, die sich ebenso verhielten wie der in Alkohol unlösliche Teil des Röhreninhaltes.

Die von dem Öl abgegossene Lösung gab wieder einen zäh-sirupösen Rückstand, der auch nach zweimonatlichem Stehen im Vakuum nicht kristallisierte.

Es gelang nicht, aus ihm bestimmte Stoffe abzuscheiden.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über den Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion. Die Kinetik der Permanganat-Ameisensäurereaktion

von

A. Skrabal und J. Preiss.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. April 1906.)

Einleitung und orientierende Versuche.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns die Reduktion des Kaliumpermanganats durch Oxalsäure kinetisch untersucht[1] und bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen,[2] daß sich auch andere Reduktionsmittel gegenüber Permanganat ähnlich verhalten, daß also das für die Permanganat-Oxalsäurereaktion gefundene Reduktionsschema allgemeine Gültigkeit besitzt. Die experimentellen Tatsachen scheinen auf den ersten Blick dieser Vermutung zu widersprechen. Während die Einwirkung von Permanganat in saurer Lösung auf Oxalsäure, Oxysäuren, Salzsäure, Hydroperoxyd u. s. w. eine deutliche Keimungsperiode erkennen läßt, scheint die Mehrzahl der organischen Stoffe — letztere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie auch in alkalischer Lösung reduzierend auf Permanganat einwirken — von Permanganat rascher oxydiert zu werden als von den

---

1 Zeitschr. anorg. Chemie, *42* (1904), 1.

2 Zeitschr. Elektrochemie, *11* (1905), 653.

Digitized by Google

während der Reaktion entstehenden niedereren Oxydationsstufen des Mangans. Zu diesen Stoffen zählt auch die Ameisensäure. N. Schilow[1] hat sich auch veranlaßt gesehen, für die Reduktion des Kaliumpermanganats einerseits durch Oxalsäure, andrerseits durch Ameisensäure zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsschemen aufzustellen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß ein derartiger Unterschied nicht besteht, daß sich die Stoffe vom Typus der Ameisensäure gegenüber Permanganat ganz analog den Reduktionsmitteln vom Typus der Oxalsäure verhalten, daß also der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion unabhängig von der Natur des Reduktionsmittels ist.

Während des Verlaufes der Permanganatreduktion können je nach den Versuchsbedingungen sämtliche höheren Oxydationsstufen des Mangans, als Mn_2O_7, MnO_3, MnO_2 und Mn_2O_3, welche kurz mit Mn^{VII}, Mn^{VI}, Mn^{IV} und Mn^{III} bezeichnet werden sollen, gebildet werden. Ihre jeweilige Gesamtkonzentration kann durch Versetzen einer abgemessenen Menge des Reaktionsgemisches mit Jodkalium und Titration des ausgeschiedenen Jodes mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt werden. Welche dieser höheren Oxydationsstufen des Mangans vorwaltet, läßt sich an der Farbe des Reaktionsgemisches erkennen, indem die Lösungen der Permanganate violett, die der Manganate grün, die Lösungen der Salze der Basis MnO_2 gelb bis schwarz[2] und die der Manganisalze rot bis braun[3] gefärbt sind.

---

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. Berlin, *36* (1903), 2747.

[2] R. F. Weinland und O. Lauenstein, Zeitschr. anorg. Chem., *20*, (1899), 40; R. J. Meyer und H. Best, Zeitschr. anorg. Chem., *22* (1899), 169; L. L. de Koninck, Bull. de l'Assoc. Belg. Chim., *16* (1902), 94; Bad. Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. Nr. 163813 vom 14./VII. 1903, Ref. Zeitschr. Elektrochem., *11* (1905), 853.

[3] Die Lösungen mancher Manganisalze wie die der Manganiphosphate sind zuweilen von violetter Farbe. Im festen Zustande sind einige Salze, wie das Manganisulfat und das Manganiorthophosphat, dunkelgrün oder schmutziggrün. Ebenfalls grün ist die salzsäurealkoholische und salzsäureätherische Lösung der Chloride des dreiwertigen Mangans. Die Mehrzahl der anfangs als Salze des Mangansuperoxydes angesehenen Verbindungen wurde später als Manganisalze erkannt. Vergl. L. Gmelin's Handbuch von K. Kraut und A. Hilger, II, 2 (1897), 445 ff.; O. Dammer, Handbuch, III (1893), 239 ff.

Digitized by Google

Mit Hilfe eines Ostwald'schen Thermostaten wurde die Temperatur während eines Versuches konstant gehalten. Um ein Maß für die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation zu erhalten, wurde der Ausdruck

$$k = \frac{\Delta \log (a-x)}{-\Delta t},$$

in welchem t die Zeit, a die Anfangskonzentration und x die zur Zeit t reduzierte Menge der höheren Oxydationsstufen des Mangans bedeutet, berechnet. Die der ersten Probe entsprechende Konzentration der letzteren wurde als Anfangskonzentration angenommen und für diesen Zeitpunkt $x = 0$ und $t = 0$ gesetzt. Die laufende Konzentration $(a-x)$ soll in Kubikzentimetern Zehntelnormalthiosulfatlösung und die Versuchstemperatur τ in Graden Celsius angegeben werden. Die an der Spitze eines jeden der folgenden Versuche angeführte Zusammensetzung des ursprünglichen Reaktionsgemisches bezieht sich auf Mole der reagierenden Stoffe, gelöst in der angegebenen Anzahl von Litern Flüssigkeit.

Die Werte von k müssen für eine Reaktion erster Ordnung konstant sein, für eine Reaktion höherer Ordnung abnehmen und für eine eventuelle Anfangsbeschleunigung zunehmen.

Bei geringer und mittlerer Wasserstoffionenkonzentration scheidet sich während des Verlaufes der Permanganat-Ameisensäurereaktion Braunstein aus. Die Ausscheidung des Niederschlages, die das Reaktionsbild komplizierter gestaltet, läßt sich umgehen, wenn man in stark schwefelsaurer Lösung arbeitet. Jene Bedingungen sind im folgenden Versuche eingehalten.

1. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 500 H_2SO_4 in 320 l.

$\tau = 12°$.

t	$a-x$	$10^4.k$	Farbe der Lösung
0	46·78	—	violett
17	45·91	4·8	

und IV (1903), 724 ff.; P. Barbier, Compt. rend., *135* (1903), 1054 und 1109; H. Copaux, Compt. rend., *136* (1903), 373; H. Baubigny, Compt. rend., *136* (1903), 1662; W. P. Price, Amer. Chem. Journ., *30* (1903), 182.

Digitized by Google

t	$a-x$	$10^4.k$	Farbe der Lösung
63	42·78	6·7	dunkelrot
174	16·71	37	
201	9·81	86	lichtrosa
256	5·51	46	
461	3·60	9	

Aus den zunehmenden Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich in vollständiger Analogie mit der Permanganat-Oxalsäurereaktion auch für die Oxydation der Ameisensäure eine deutliche Keimungs- oder Inkubationsperiode. Zunächst zeigt das Reaktionsgemisch bloß die Farbe des Permanganations. Letzteres wird daher während des ersten Teiles der Reaktion zu farblosem Manganosalz reduziert. In dem Maße, als dieses gebildet wird, wird der Verlauf der Reaktion Manganosalz-Permanganat möglich. Dieser Zeitabschnitt ist daran erkenntlich, daß die violette Farbe des Permanganats allmählich verschwindet und der roten Farbe des Manganisalzes weicht. Während der Bildung des Manganisalzes ist die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation am größten und die Werte von k weisen ein Maximum auf. Letzteres tritt unter obigen Bedingungen nach ungefähr drei Stunden ein. Ist alles Permanganat nahezu verschwunden, was wieder aus der Farbe des Reaktionsgemisches ersichtlich ist, so zeigen die Koeffizienten fallende Werte. Es muß demnach eine zwischen Mn^{II} und Mn^{VII} gelegene Oxydationsstufe des Mangans existieren, welche die Ameisensäure rascher oxydiert wie Permanganat.

An einem zweiten Versuche soll die Einwirkung eines Salzes des Mangansuperoxydes auf Ameisensäure demonstriert werden. Läßt man eine Lösung von 1 $KMnO_4$ und 2000 H_2SO_4 in 320 l bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entwickelt sich langsam Sauerstoff. Nach drei bis vier Tagen ist die Gasentwicklung praktisch beendet. Dabei resultiert eine tiefgelbe Lösung, deren oxydimetrischer Wert sich zu dem der ursprünglichen Permanganatlösung wie 2 : 5 verhält. Wir haben es also mit einer Lösung des vierwertigen Mangans zu tun:

Digitized by Google

$$Mn_2O_7 = 2MnO + 5O$$
$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3O$$
$$2MnO_2 = 2MnO + 2O.$$

Jene Lösung des »Mangansuperoxydsulfates« wurde nun als Oxydationsmittel gegenüber Ameisensäure verwendet.

2. Versuch.

$1\,MnO_2$, $10\,NaCHO_2$, $2000\,H_2SO_4$ in $320\,l$.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4.k$	Farbe der Lösung
0	40·70	—	gelb
6	40·07	12	
17	34·98	54	
24	31·61	63	
34	26·70	74	rosenrot
43	25·15	29	
53	24·07	19	
67	23·55	7	
118	22·20	5	
232	21·50	1	

Aus den zunehmenden Werten des Koeffizienten *k*, welch letzterer nach ungefähr einer halben Stunde ein deutliches Maximum durchschreitet, ergibt sich, daß auch der Mangansuperoxyd-Ameisensäurereaktion eine Anfangsbeschleunigung oder eine Inkubationsperiode zukommt.[1] Infolge der Einwirkung des Mangansuperoxydes auf Ameisensäure bildet sich Manganosalz. In dem Maße, als letzteres entsteht, wird der Verlauf der Reaktion Manganosalz-Mangansuperoxyd möglich. Während dieses Vorganges ist aber die Oxydationsgeschwindigkeit der Ameisensäure am größten und der Koeffizient erreicht sein Maximum. Gleichzeitig verschwindet die gelbe Farbe des Mangansuperoxydsalzes allmählich, um der roten des Manganisalzes Platz zu machen.

[1] Obiger Versuch bildet eine Bestätigung der Anschauung, daß auch die Reaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure mit Anfangsbeschleunigung erfolgt, eine Tatsache, welche seinerzeit zufolge des raschen Verlaufes dieser Reaktion nur vermutet werden konnte (A. Skrabal, l. c.).

Digitized by Google

Während der erste Versuch nur ergibt, daß die die Ameisensäure am raschesten oxydierende Oxydationsstufe des Mangans zwischen Mn^{II} und Mn^{VII} liegt, zeigt der zweite Versuch, daß dieselbe zwischen Mn^{II} und Mn^{IV} liegen muß. Jene Oxydationsstufe kann also nur die des dreiwertigen Mangans sein. Die rasch oxydierende Manganverbindung ist aber nicht das Manganisalz, denn dieses wirkt — wie noch gezeigt werden wird — nur sehr langsam auf Ameisensäure ein, wohl aber das Manganisalz »in statu nascendi«. Daß letzteres in seiner Wirkung identisch mit dem Manganiion ist, wird aus dem folgenden hervorgehen.

Die induzierte Reaktion Permanganat-Ameisensäure.

Die Oxydation der Ameisensäure erfolgt nach den beiden ersten Versuchen dann am lebhaftesten, wenn gleichzeitig auch Manganosalz auf das Oxydationsmittel einwirkt. Es handelt sich somit um eine induzierte Reaktion. Permanganat erscheint als Aktor,[1] Manganosalz als Induktor und Ameisensäure als Akzeptor. Die Koppelung der Reaktionen

$$Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{III} \text{ (bezw. } Mn^{IV}) \qquad \text{(primäre Reaktion)}$$

$$HCHO_2 + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II} + CO_2 \qquad \text{(sekundäre Reaktion)}$$

erfolgt nach dem Schema

$$Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} \qquad (1)$$

$$Mn^{\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{II} + CO_2 \qquad (2)$$

$$Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{III} \text{ (bezw. } Mn^{II} + Mn^{IV}) \qquad (3)$$

Um dieses Koppelungsschema auf seine Richtigkeit zu prüfen, sollen die Induktionsfaktoren unter wechselnden Bedingungen bestimmt werden. Je günstiger die letzteren für die Bildung eines Manganikomplexes liegen, desto kleiner muß der Induktionsfaktor sein. Versetzt man Ameisensäure und eine hinreichende Menge Manganosulfat mit einer Perman-

[1] Bei dem zweiten Versuch ist das Mangansuperoxydsalz als Aktor zu bezeichnen.

Digitized by Google

ganatlösung von bekanntem Gehalte, so verläuft die induzierende Reaktion momentan und das auf Zusatz von Jodkalium ausgeschiedene Jod entspricht der Menge der nach (3) gebildeten Manganoxyde. Der Rest ist zur induzierten Oxydation von Ameisensäure verwendet worden.

3. Versuch.

Zunehmende Ameisensäurekonzentration.

1 $KMnO_4$, 20 $MnSO_4$, *a* $HCHO_2$ in 320 *l*.

a	$KMnO_4$ [1] durch Akz.	$KMnO_4$ [1] durch Indk.	Induktionsfaktor
1	0·01	22·80	0·0004
2·5	0·08	22·73	0·004
10	0·48	22·33	0·02
30	1·81	21·00	0·09
60	3·10	19·71	0·16
120	4·36	18·45	0·24
300	6·11	16·70	0·37
600	6·88	15·93	0·43
1200	7·38	15·43	0·48
1500	7·29	15·52	0·46
1800	6·76	16·05	0·42
3000	6·47	16·35	0·39
6000	4·01	18·80	0·21

Mit zunehmender Ameisensäurekonzentration und Azidität wachsen die Induktionsfaktoren. Daß erst bei sehr hoher Ameisensäurekonzentration die Induktionsfaktoren wieder abnehmende Werte zeigen, spricht dafür, daß die Ameisensäure nur zu einem sehr geringen Grade zur Bildung von Manganikomplexen befähigt ist.

[1] Ausgedrückt in äquivalenten Mengen der $^1/_{10}$ n. $Na_2S_2O_3$-Lösung.


Digitized by Google

4. Versuch.

Zunehmende Schwefelsäurekonzentration.

1 $KMnO_4$, 20 $MnSO_4$, 60 $NaCHO_2$, *a* H_2SO_4 in 320 *l*.

a	$KMnO_4$		Induktionsfaktor
	durch Akz.	durch Indk.	
0	0·21	22·60	0·009
10	2·21	20·60	0·11
25	3·61	19·20	0·19
100	5·01	17·80	0·29
200	6·51	16·30	0·40
500	3·51	19·30	0·18
1000	1·41	21·40	0·07
1500	0·81	22·00	0·04
2000	0·51	22·30	0·03

Die komplexbildende Wirkung der Schwefelsäure zeigt sich schon bei verhältnismäßig kleiner Konzentration.

5. Versuch.

Zunehmende Phosphorsäurekonzentration.

1 $KMnO_4$, 20 $MnSO_4$, 60 $HCHO_2$, *a* H_3PO_4 in 320 *l*.

a	$KMnO_4$		Induktionsfaktor
	durch Akz.	durch Indk.	
0	3·11	19·70	0·16
0·33	3·61	19·20	0·19
1	4·16	18·65	0·22
5	4·21	18·60	0·23
10	3·41	19·40	0·18
30	2·41	20·40	0·12
60	1·71	21·10	0·08
180	1·21	21·60	0·06
540	1·01	21·80	0·05

Digitized by Google

Die Manganiphosphate sind außerordentlich beständig. Die komplexbildende Wirkung der Phosphorsäure äußert sich daher schon bei sehr geringer Konzentration der letzteren. Das Maximum der Induktion tritt bei einer molaren Konzentration von $^5/_{320}$, bei Schwefelsäure erst bei $^{200}/_{320}$ ein.

Die Einwirkung von Permanganat auf Ameisensäure muß nach obigem wie folgt formuliert werden:

(1) $Mn^{VII} + CH_2O_2 \rightarrow Mn^{II} + CO_2$ } Inkubationsperiode

(2) $Mn^{VII} + Mn^{II} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot}$
(3) $Mn^{\cdot\cdot} + CH_2O_2 \rightarrow Mn^{II} + CO_2$
(4) $Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{III}$
} Induktionsperiode

(5) $Mn^{III} + CH_2O_2 \rightarrow Mn^{II} + CO_2$ } Endperiode

Der Verlauf der Reaktionen der Induktionsperiode zeigt in qualitativer Hinsicht dieselbe Gesetzmäßigkeit wie die durch Manganosalz induzierte Permanganat-Oxalsäurereaktion. Ist die Konzentration von Mn^{II} hinreichend groß, so verlaufen die Reaktionen der Induktionsperiode praktisch momentan und die nach (2) gebildeten Manganiionen reagieren im Sinne der Bildung des Wenigerbeständigen, also nach (4). Ist unter sonst gleichen Bedingungen die Konzentration von Mn^{II} nur gering, so verläuft der Induktionsvorgang meßbar langsam und die nach der langsamen Reaktion entstehenden Manganiionen reagieren zum größten Teil unter Bildung der beständigen Endprodukte, also im Sinne der Gleichung (3). Am langsamsten wird die Reaktion (2) dann verlaufen, wenn der Induktionsperiode die Keimungsperiode vorausgeht. Der Umsatz nach (3) ist in diesem Fall ein Maximum. Bezeichnet man diejenige Induktion, welche erst dadurch möglich wird, daß während einer vorausgehenden Keimungsperiode der Induktor gebildet wird, als »Autinduktion«,[1] so kann man diese Gesetzmäßigkeit

[1] Die Inkubations- und Induktionsperiode könnte man unter dem Namen der »Autinduktionsperiode« zusammenfassen (»Selbstinduktion« nach Schilow). Diese Bezeichnung ist insofern auch gerechtfertigt, als man die Erscheinung, daß die Geschwindigkeit mit der Zeit wächst oder ein Maximum durchschreitet, »chemische Induktion« (Bunsen und Roscoe) nennt. Die chemische Induktion wäre daher eine »Anfangsbeschleunigung« (»accélération initiale« nach Péan



in die Worte kleiden: Der Induktionsfaktor oder der Betrag der Induktion ist im Falle der Autinduktion am größten. Dasselbe gilt für die durch Manganosalz induzierte Mangansuperoxyd-Ameisensäurereaktion.

Die Reaktion Manganisalz-Ameisensäure.

Die Einwirkung von Mn^{VII} und Mn^{IV} auf Ameisensäure führt nach den Versuchen 1 und 2 schließlich zur Bildung von Manganisalzen, deren Verhalten gegenüber Ameisensäure untersucht werden soll. Zur Darstellung der Manganisalze eignet sich am besten das Verfahren von O. T. Christensen,[1] welches auf der Einwirkung von Permanganat auf Manganosalz und einer entsprechenden Säure beruht. Die Manganisalze sind im allgemeinen sehr unbeständig und zerfallen nach einem Gleichgewichte

$$2Mn^{III} \rightleftarrows Mn^{II} + Mn^{IV}$$

in die beiden äußeren Oxydationsstufen Manganosalz und Mangansuperoxyd.[2] Das letztere wird in der Regel hydrolytisch gefällt, nur in sehr stark schwefelsaurer Lösung bilden sich

---

de St. Gilles) oder eine »Autokatalyse«. Nach W. Ostwald bezeichnet man den Teil einer Reaktion, während welchem die Geschwindigkeit zunimmt, als »Inkubationszeit« oder »Keimungsperiode«. Als »chemische Induktion« bezeichnet man aber auch nach Kessler die Erscheinung der »induzierten Reaktionen«, welche nach Ostwald, Luther und Schilow als »gekoppelte Reaktionen« angesprochen werden und sich dem Schema

»Aktor« (Luther) + »Induktor« (Kessler) {»Autoxydator« nach Haber}
(primäre oder induzierende Reaktion)
»Aktor« + »Akzeptor« (Engler)
(sekundäre oder induzierte Reaktion)

fügen. Endlich wäre noch dahin ein Unterschied zu machen, ob die sekundäre Reaktion, wie in der Mehrzahl der Fälle, im Sinne der Affinität oder im entgegengesetzten Sinne verläuft. Im ersteren Falle läge dann bloß eine katalytische Beschleunigung einer Reaktion durch den gleichzeitigen Verlauf einer andern Reaktion vor, welche Art der Beschleunigung man als »Induktionskatalyse« bezeichnen könnte. Eine Einigung hinsichtlich der Benennung dieser Erscheinungen wäre jedenfalls wünschenswert.

[1] Oversigt over det kong. Vidensk. Selsk. Förh., *1896*, 94.

[2] R. J. Meyer und H. Best, Zeitschr. anorg. Chem., *22* (1899), 173. — A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem., *42* (1904), 66.

Digitized by Google

Sulfate des vierwertigen Mangans (Versuch 2). Obiges Gleichgewicht läßt sich demnach wie folgt zerlegen:

$$MnA_3 \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3A' \quad (1)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows Mn(OH)_3 \quad (2)$$

$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \quad (3)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows Mn(OH)_4 \quad (4)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4A' \rightleftarrows MnA_4 \quad (5)$$

A bedeutet ein einwertiges Anion. Um eine Manganisalzlösung zu erhalten, müssen wir im Sinne des Gleichgewichtes (1) stark komplexbildende Anionen in Anwendung bringen. Als solche kämen in Erwägung die Anionen der Oxalsäure, Phosphorsäure und Flußsäure. Die stark komplexbildende Oxalsäure kann zufolge ihrer reduzierenden Eigenschaften keine Anwendung finden. Auch das Manganiphosphat kommt nicht in Betracht, da sich dessen violette, wässerige Lösung unter Abscheidung des schwer löslichen grünen Orthophosphats rascher zersetzt, als sie durch die Ameisensäure reduziert wird. Ebenso zerfällt das Manganifluorid in wässeriger Lösung unter Abscheidung eines braunschwarzen Niederschlages unbekannter Zusammensetzung.[1]

Was die Ameisensäure selbst anbelangt, so ist ihre salz-, beziehungsweise komplexbildende Wirkung gegenüber dem dreiwertigen Mangan eine außerordentlich geringe. Um eine Lösung von Manganiformiat zu bekommen, muß man direkt von der konzentrierten Ameisensäure (Dichte 1·22) ausgehen und die Versuchstemperatur niedrig halten, widrigenfalls Hydrolyse und Ausscheidung eines Niederschlages eintritt. Zur Darstellung des Manganiformiates wurde also die konzentrierte Ameisensäure mit etwas mehr als der nach der Beziehung

$$KMnO_4 + 4MnSO_4 + 15HCHO_2 = \\ = 5Mn(CHO_2)_3 + KHSO_4 + 3H_2SO_4 + 4H_2O$$

notwendigen Menge $MnSO_4$, in sehr wenig Wasser gelöst, versetzt und nach erfolgter Durchmischung das Permanganat,

[1] Nicklès, Compt. rend., *67* (1868), 448.

Digitized by Google

ebenfalls in möglichst wenig Wasser gelöst, unter Umschütteln zugegeben.

6. Versuch.

1 $KMnO_4$, 15 $MnSO_4$, 3000 $HCHO_2$ in 160 *l*.

$\tau = 31 \cdot 4°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	39·11	—
42	34·10	14·2
93	28·69	14·7
213	18·70	15·5
298	13·18	17·8
392	9·64	14·5
559	3·78	24·3

7. Versuch.

1 $KMnO_4$, 15 $MnSO_4$, 3000 $HCHO_2$ in 130 *l*.

$\tau = 22 \cdot 3°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	39·06	—
68	35·01	5·4
252	28·59	5·4
456	22·00	5·6
658	16·82	5·7
811	13·84	5·5
1459	6·31	5·3
2142	2·70	5·4
	Mittelwert	5·5

In 6 trat im Verlaufe der Reaktion infolge der größeren Verdünnung und der höheren Versuchstemperatur Hydrolyse ein. In 7 resultierte nach dem Vermischen eine klare, braune Lösung von Manganiformiat. Zwar entstand während des Hinzufügens von $MnSO_4$ zur Ameisensäure ein Niederschlag von

Digitized by Google

Manganoformiat, der sich jedoch beim Umschütteln wieder löste. Kristalle dieses Körpers $Mn(CHO_2).2aq$[1] schieden sich in beiden Versuchen im Laufe der Reaktion allmählich an den Gefäßwänden ab. Die damit zusammenhängende Verminderung der Manganosalzkonzentration ist jedoch zu gering, um das Reaktionsbild zu beeinträchtigen.

Die *k*-Werte des Versuches 7 zeigen eine deutliche Konstanz. Der Zerfall des Manganiformiates in Manganosalz und Kohlensäure ist demnach eine Reaktion erster Ordnung. Nachdem gezeigt wurde, daß das Manganiion außerordentlich rasch auf Ameisensäure einwirkt, so ist anzunehmen, daß jene monomolekulare Reaktion nach folgenden Zwischenreaktionen vor sich geht:

$$[Mn^{III}.HCHO_2] \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2.$$

Etwas stärker als die komplexbildende Wirkung der Ameisensäure, aber noch immer sehr gering, ist diejenige der Schwefelsäure (vergl. Versuch 3 und 4). Die Einwirkung von Manganisulfat auf Ameisensäure soll nunmehr untersucht werden. Läßt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von Mangansulfat Kaliumpermanganat fließen, so resultiert eine rote Lösung, welche sich je nach der Konzentration der Schwefelsäure entweder momentan oder nach einiger Zeit unter Abscheidung von $Mn(OH)_4$ zersetzt. Erst bei einer molaren Konzentration der Schwefelsäure von $^{800}/_{320}$ erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Lösung von denselben Eigenschaften wie jene, welche Fremy[2] durch Auflösen des zuerst von ihm auf anderem Wege dargestellten Manganomanganisulfats, $MnSO_4.Mn_2(SO_4)_3.9H_2O$, in verdünnter Schwefelsäure erhielt. Der hydrolytische Zerfall dieser Lösung geht erst bei genügend hoher Temperatur vor sich. Die Einwirkung der klaren, roten Lösung auf Ameisensäure ist aus den beiden folgenden Versuchen zu ersehen.

---

[1] Heusser, Lieb. Ann., *266* (1891), 34.

[2] Compt. rend., *82* (1876), 475, 1231.

Digitized by Google

8. Versuch.

1 $KMnO_4$, 72 $NaCHO_2$, 7 $MnSO_4$, 1000 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	23·70	—
9	22·27	30
28	20·24	22
63	17·78	17
112	16·10	9
150	15·30	6
210	14·24	5
423	12·55	2·6
1883	8·28	1·3
3299	6·83	0·6
10199	3·88	0·3

9. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 10 $MnSO_4$, 1000 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	24·88	—
12	13·60	217
18	10·20	208
24	7·87	188
30	6·20	173
38	4·57	166
53	3·74	58
123	1·80	45

Der Verlauf der Reaktion ist in beiden Fällen durchaus nicht erster Ordnung, die *k*-Werte nehmen stetig und außerordentlich stark ab. Unter den gegebenen Bedingungen haben wir es eben nicht mit einer Manganisalzlösung zu tun, sondern es erfolgt die Ameisensäureoxydation durch die gleichzeitige Einwirkung von Mangano-, Mangani- und Mangansuperoxydsalz, welche miteinander im Gleichgewichte stehen:

Digitized by Google

$$[Mn^{III}.H_2SO_4] \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \qquad (1)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (2)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightleftarrows [Mn^{IV}.H_2SO_4] \qquad (3)$$

Den Mechanismus dieser Oxydation haben wir bereits aus Versuch 2, der Einwirkung von Mangansuperoxydsulfat auf Ameisensäure, kennen gelernt. Letzterer muß nach Abschnitt 2 wie folgt formuliert werden:

(a) $[Mn^{IV}.H_2SO_4] + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + H_2SO_4 + CO_2$ } Inkubationsperiode

(b) $Mn^{\cdot\cdot} + [Mn^{IV}.H_2SO_4] \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4$
(c) $Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$
(d) $Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightarrow [Mn^{III}.H_2SO_4]$ } Induktionsperiode

(e) $[Mn^{III}.H_2SO_4] \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4$
(f) $Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$ } Endperiode

Nach Versuch 2 zeigen die Koeffizienten nach dem Eintritte des Maximums der Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation wieder stark abnehmende Werte. Die Oxydation der Ameisensäure muß demnach in der Induktionsperiode ungleich rascher erfolgen als in der Endperiode. Sobald alle drei Oxydationsstufen des Mangans gegeben sind, verlaufen die Reaktionen beider Perioden gleichzeitig. Die rascher verschwindenden Oxydationsstufen werden nach den Gleichgewichten (1), (2) und (3) wieder nachgebildet. In dem Maße, als während des Verlaufes des Reduktionsvorganges die Konzentrationen von Mn^{IV} und Mn^{III} verringert werden, wird diejenige von Mn^{II} vergrößert. Gegen Schluß müssen daher die langsamen Reaktionen der Endperiode vorwiegend vor sich gehen und die Oxydationsgeschwindigkeit muß allmählich abnehmen.[1] Die Abnahme erfolgt nach Versuch 8 und 9 um so rascher, je langsamer der Reduktionsvorgang vor sich geht. So sinkt die Geschwindigkeit in 8 auf $^1/_{100}$, in 9 auf $^1/_5$ des ursprünglichen Wertes.

---

[1] Analog zeigen die Koeffizienten der monomolekularen Reaktion des Manganioxalates größere, aber abnehmende Werte, wenn vorher durch Zugabe von Schwefelsäure die Bildung von Mn^{IV} veranlaßt wird.

Digitized by Google

Auch in Versuch 1 werden nach Eintritt des Geschwindigkeitsmaximums sämtliche drei Oxydationsstufen des Mangans Mn^{II}, Mn^{III} und Mn^{IV} vorhanden sein und dementsprechend muß die Permanganat-Ameisensäurereaktion in stark schwefelsaurer Lösung folgendermaßen formuliert werden:

Reaktion		
$KMnO_4 + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$		Inkubationsperiode
$KMnO_4 + Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$		Induktionsperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$		Induktionsperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$		Induktionsperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightarrow [Mn^{IV}.H_2SO_4]$		Induktionsperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightarrow [Mn^{III}.H_2SO_4]$		Induktionsperiode
$[Mn^{IV}.H_2SO_4] + Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4$	I	Endperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	I	Endperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightarrow [Mn^{III}.H_2SO_4]$	I	Endperiode
$[Mn^{III}.H_2SO_4] \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4$	II	Endperiode
$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	II	Endperiode

Wiederholen wir den Versuch 9 unter allmählicher Vergrößerung der Konzentration des Manganosalzes, so muß nach Gleichgewicht (1), (2) und (3) die Konzentration des $[Mn^{IV}.H_2SO_4]$ verringert und die des $[Mn^{III}.H_2SO_4]$ vergrößert werden. Die Geschwindigkeitskoeffizienten müssen dann kleinere, aber konstantere Werte zeigen.

10. Versuch.

$1\ KMnO_4$, $60\ NaCHO_2$, $1000\ H_2SO_4$, $50\ MnSO_4$ in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	31·70	—
8	29·60	37
22	26·90	30
46	23·62	24
86	19·52	21
136	15·79	18
201	12·10	18
287	8·62	17
384	6·10	16

Digitized by Google

11. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 1000 H_2SO_4, 150 $MnSO_4$ in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	30·33	—
7	29·68	13·4
39	27·31	11·3
89	24·59	9·1
155	21·76	8·1
225	19·16	7·9
356	15·32	7·5
	12·09	7·2
657	9·35	7·0

12. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 1000 H_2SO_4, zirka 500 $MnSO_4$ in 320 *l*.
$MnSO_4$ als Bodenkörper.

$\tau = 40°$.

t	*a−x*	$10^4 k$
0	29·58	—
14	28·86	7·6
76	25·92	7·5
159	22·69	7·0
274	19·01	6·7
413	15·35	6·7
527	12·91	6·6
772	8·95	6·5

In Versuch 12 hat sich die Reaktion bereits ganz einer Reaktion erster Ordnung genähert. Die Endwerte der Koeffizienten in 11 und 12 liegen einander so nahe, daß der kleinere derselben, 0·00065, mit ziemlicher Genauigkeit als der wahre Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der monomolekularen Reaktion

$$\left.\begin{array}{l} Mn_2(SO_4)_3 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} + SO_4'' \\ Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 \end{array}\right\}$$

Digitized by Google

für die molare Konzentration der Schwefelsäure zu $^{1000}/_{320}$ und die der Ameisensäure zu $^{60}/_{320}$ und für die Temperatur $\tau = 40°$ angesehen werden kann.

Aus den Gleichgewichten

$$[Mn^{III}.H_2SO_4] \rightleftarrows Mn^{\cdots} + H_2SO_4$$
$$Mn^{\cdots} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightleftarrows Mn(OH)$$
$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightleftarrows [Mn^{IV}.H_2SO_4]$$

ergibt sich, daß die Fällung von Braunstein um so leichter erfolgt, je geringer die Konzentration der Schwefelsäure und die des Manganosalzes ist. Waren bei der Konzentration von $^{10}/_{320}$ $MnSO_4$ ungefähr $^{1000}/_{320}$ H_2SO_4 notwendig, so genügen bei der Konzentration von $^{150}/_{320}$ $MnSO_4$ bereits $^{600}/_{320}$ H_2SO_4, um die Fällung von $Mn(OH)_4$ zu verhindern.

13. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $HCHO_2$, 600 H_2SO_4, 150 $MnSO_4$ in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	*a—x*	$10^4 k$
0	20·05	—
9	18·50	39
30	15·45	37
64	12·19	30
110	8·96	29
160	6·51	28
231	4·42	24
300	3·20	21

Vergleicht man die Koeffizienten dieses Versuches mit denjenigen des Versuches 11, so zeigt eine Verminderung der Schwefelsäure eine Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die geschwindigkeitsvermindernde Wirkung der Schwefelsäure ist auf die komplexbildende Wirkung ihrer Anionen zurückzuführen und ein Beweis dafür, daß der Reduktion der Manganisalze deren elektrolytische Dissoziation vorausgeht,

Digitized by Google

daß also die Manganiionen den wirksamen Bestandteil der Manganisalze bilden. Letzteres geht auch aus dem folgenden Versuche hervor.

14. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 50 NH_4HF_2, 10 $MnSO_4$, 10 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	$a-x$	$10^4 k$
0	31·00	—
105	30·51	0·66

Zufolge der Gegenwart der Fluorionen, welche in Bezug auf das dreiwertige Mangan stark komplexbildend sind, ist die Geschwindigkeit eine sehr geringe. Der Versuch konnte nicht fortgesetzt werden, weil nach zwei Stunden die eingangs erwähnte Zersetzung des Manganifluorides eintrat.

Die vollständige Reaktion Permanganat-Ameisensäure.

Die Reduktion des Permanganats durch Ameisensäure soll zunächst bei Gegenwart wechselnder Mengen Schwefelsäure untersucht werden.

Versuchsreihe.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, n H_2SO_4 in 320 *l*. $\tau = 12°$.

15. Versuch.

$n = 50$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	26·72	—	violett
1	25·80	152	
3·5	22·22	260	
6	20·17	210	rotviolett
9	17·50	205	undurchsichtig
16	13·90	143	
39	10·30	57	brauner Niederschlag
112	8·55	11	

Digitized by Google

16. Versuch.

$n = 100.$

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	27·75	—	violett
2	26·61	91	
12	20·23	120	
13	19·67	122	rot, trüb
17	17·70	118	
25	14·92	93	brauner Niederschlag
88	8·00	43	
200	5·70	13	

17. Versuch.

$n = 250.$

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	30·85	—	violett
2	30·31	38	
25	20·73	72	
36	14·20	150	rot, Trübung, Ausscheidung von Niederschlag
42	11·07	180	
50	7·90	183	
65	4·63	160	
114	2·59	52	
176	2·00	18	

18. Versuch.

$n = 500.$

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	31·50	—	violett
2	31·26	19	
13	29·32	25	
36	19·51	80	
50	11·88	150	
54	9·73	220	
65	5·65	210	klare, rosenrote Lösung
80	3·50	140	
130	2·10	45	

Digitized by Google

19. Versuch.

$n = 1000.$

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	27·86	—	violett
4	26·46	56	violett
8	24·90	66	violett
14	21·90	93	violett
27	13·70	157	rosenrote Lösung
39	7·74	207	rosenrote Lösung
80	4·30	62	rosenrote Lösung
142	3·67	11	rosenrote Lösung

20. Versuch.

$n = 1500.$

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	28·01	—	violett
2	26·64	109	violett
4	24·93	144	violett
7	22·01	180	violett
13	16·30	217	rote Lösung
15	14·69	226	rote Lösung
17	13·00	265	rote Lösung
22	9·30	291	rote Lösung
28	7·60	146	rote Lösung
126	5·20	17	rote Lösung
193	4·90	4	rote Lösung

21. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 50 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°.$

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	46·38	—	violett
5	45·80	10	violett
16	44·20	14	violett
28	42·35	16	violett
44	40·25	14	violett
55	39·02	12	violett
70	37·42	12	Trübung
87	35·80	11	Trübung
121	33·13	10	Trübung
167	29·75	10	Trübung
213	26·77	9	Trübung

Digitized by Google

22. Versuch.

1 $KMnO_4$, 500 $NaCHO_2$, 200 H_2SO_4 in 100 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	37·70	—	violett
8	30·50	115	violett
15	15·88	405	violett
22	4·80	742	violettrot
26	3·60	312	violettrot
32	2·70	208	rot
38	2·40	85	rot
57	1·92	51	rot
80	1·72	21	rot
160	1·22	18	rot
330	0·92	7	rot
460	0·80	5	rot
1450	0·46	2	rot

23. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 1000 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	
0	31·60	—	—	violett
2	29·09	179	1·34	violett
4	23·42	471	2·84	violett
7	13·60	790	3·27	violett
9	8·48	1020	2·55	violett
11	5·70	860	1·39	rot
16	4·40	230	0·4	rot
36	2·47	125	0·1	rot
64	1·95	37	0·02	rot

Wie die Versuche ergeben, bleibt zunächst die Farbe des Permanganats bestehen, während die Koeffizienten ansteigende

Digitized by Google

Werte zeigen.[1] Während dieses Teiles der Reaktion bildet sich Manganosalz, welches, wenn es eine genügende Konzentration erreicht hat, auf Permanganat unter Bildung von Manganiionen einwirkt. Ein Teil der letzteren wird zur energischen Oxydation der Ameisensäure verwendet, der andere bildet je nach den Versuchsbedingungen Verbindungen der Oxydationsstufen Mn^{III} und Mn^{IV}:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 \qquad (a)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3A' \rightarrow MnA_3 \qquad (b)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad (c)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' \rightarrow Mn(OH)_4 \qquad (d)$$

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4A' \rightarrow MnA_4 \qquad (e)$$

Die Reaktionen der Induktionsperiode werden um so früher einsetzen und um so rascher verlaufen, je günstiger die Bedingungen für die Wegschaffung der Manganiionen liegen. In 15, wo die Manganiionen fast ausschließlich nach *(c)* und *(d)* reagieren, ist das Geschwindigkeitsmaximum nach 4 Minuten erreicht. Mit wachsender Azidität verschwindet das Permanganat immer weniger rasch, indem der Umsatz nach *(d)* geringer wird, so daß das Geschwindigkeitsmaximum in 18 erst nach einer Stunde eintritt. Bei noch höherer Schwefelsäurekonzentration tritt die Induktionsperiode wieder rascher ein, indem die Manganiionen zufolge der komplexbildenden Wirkung der Schwefelsäureanionen vorwiegend nach *(b)*, *(c)* und *(e)* reagieren, was daraus ersichtlich ist, daß die Lösung während des ganzen Reaktionsverlaufes klar bleibt. In Versuch 20, wo die Schwefelsäurekonzentration am größten ist, erscheint das Geschwindigkeitsmaximum wieder nach zirka 22 Minuten.

Bei noch größerer Konzentration der Schwefelsäure reagieren die in der Induktionsperiode gebildeten Manganiionen ausschließlich nach *(c)* und *(e)*. Wir erhalten dann während des Reaktionsverlaufes vorübergehend eine Lösung von Mangansuperoxydsulfat. Da letzteres auf Ameisensäure nach Versuch 2

[1] Um die Anfangsbeschleunigung besonders augenfällig zu demonstrieren, wurden bei Versuch 23 auch die Werte $\Delta x / \Delta t$ ausgerechnet.


Digitized by Google

ebenso wie Permanganat unter Anfangsbeschleunigung reagiert, so zeigen die nachstehenden Versuche die interessante Erscheinung, daß während des Reduktionsvorganges die Koeffizienten zwei Maximalwerte durchschreiten.

24. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 1700 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	30·48	—	violett
1	30·18	43	
10	27·10	52	
18	24·61	52	braunrot
23	23·27	49	
32	20·78	55	
47	17·01	58	
70	11·82	69	lichtgelb
80	9·90	77	
95	7·77	70	rosenrot
126	6·56	24	

25. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 1700 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	29·70	—	violett
2	27·73	149	
6	25·45	186	
9	24·20	109	braunrot
14	21·65	161	
18	17·37	191	rotgelb
30	14·34	208	
33	7·56	232	rosenrot
137	7·00	111	

Digitized by Google

26. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 2000 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	30·71	—	violett
0·5	27·68	902	
0·75	25·91	1150	
1	24·19	1190	
1·5	21·27	1120	rotbraun
2	19·15	920	
3	16·01	778	
5	12·43	550	
7	11·20	226	
9	11·00	39	gelb
20	10·80	7·3	
40	10·59	4·2	
90	9·72	7·4	
164	6·85	21·0	rosenrot
292	6·48	1·9	

In Versuch 26 sind die beiden Geschwindigkeitsmaxima am ausgeprägtesten und muß dieser Verlauf demgemäß formuliert werden:

(1)	$KMnO_4 + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	1. Inkubationsperiode
(2)	$KMnO_4 + Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$	1. Induktionsperiode
(3)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	
(4)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	
(5)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightarrow [Mn^{IV}.H_2SO_4]$	
(6)	$[Mn^{IV}.H_2SO_4] + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	2. Inkubationsperiode
(7)	$[Mn^{IV}.H_2SO_4] + Mn^{\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$	2. Induktionsperiode
(8)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	
(9)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + H_2SO_4 \rightarrow [Mn^{III}.H_2SO_4]$	
(10)	$[Mn^{III}.H_2SO_4] \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}$	Endperiode
(11)	$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot} + CO_2$	

Digitized by Google

Die vorstehenden Versuche haben ergeben, daß die Reaktionen der Induktionsperiode dann einsetzen, wenn die während der Inkubationsperiode entstehenden Manganoionen eine bestimmte Konzentration erreicht haben. Letztere wird um so geringer zu sein brauchen, je rascher die in der Induktionsperiode sich bildenden Manganiionen wieder weggeschafft werden. Sind Fluorionen zugegen, welche nach Gleichung *(b)* unter Bildung von Manganifluorid reagieren, oder ist die Azidität eine derart geringe, daß die Manganiionen nach Gleichung *(c)* und *(d)* unter Ausscheidung von Braunstein reagieren, so kann der Fall eintreten, daß die Induktionsperiode bei außerordentlich geringer Manganoionenkonzentration einsetzt, daß also die Inkubationsperiode von zu kurzer Dauer ist, um in den Werten von *k* zum Ausdrucke zu kommen. Daß indessen auch in neutraler Lösung eine Anfangsbeschleunigung besteht, zeigt die infolge geringer Ameisensäurekonzentration langsamer verlaufende Reaktion des Versuches 31.

27. Versuch.

1 $KMnO_4$, 2·5 $NaCHO_2$, 50 NH_4HF_2, 10 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	43·80	—	violett
2	42·00	91	violett
12	34·15	90	violett
19	30·15	77	rotbraun
38	23·01	62	rotbraun
64	18·31	43	rotbraun
122	13·72	22	rotbraun
240	10·74	9	gelbe Lösung mit braunem Bodensatz[1]
1020	9·47	0·7	gelbe Lösung mit braunem Bodensatz[1]

[1] Siehe S. 311, Fußnote 1.

Digitized by Google

28. Versuch.

1 $KMnO_4$, 6 $NaCHO_2$, 50 NH_4HF_2, 25 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	45·87	—	wie in Versuch 27
2	44·77	34	
11	42·11	30	
35	36·00	28	
84	27·41	24	
174	18·61	19	
304	13·00	12	

29. Versuch.

1 $KMnO_4$, 60 $NaCHO_2$, 50 NH_4HF_2, 500 H_2SO_4 in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	47·15	—	wie in Versuch 27
6	45·50	26	
20	41·59	28	
42	36·38	27	
85	28·18	26	
147	20·12	24	
807	7·5	5	

30. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$ in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	37·85	—	violett
0·25	33·40	2196	
0·5	29·70	2040	
2	18·90	1309	brauner Niederschlag
5	15·30	306	
10	15·18	8	
20	15·16	0·6	
∞	15·15	—	

Digitized by Google

31. Versuch.

1 $KMnO_4$, 2·5 $NaCHO_2$ in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	46·84	—	wie in Versuch 30
0·5	45·98	155	
1	45·11	166	
2	43·40	168	
5	39·30	144	
10	34·00	126	
56	21·16	50	
∞	18·75	—	

Daß in diesen Versuchen die Anfangsbeschleunigung nicht oder nur undeutlich zum Ausdrucke kommt, ist ferner auf zwei weitere Umstände zurückzuführen. Die induzierende Reaktion $Mn^{II} + Mn^{VII}$ verläuft in alkalischer oder schwach saurer Lösung auch bei geringer Manganosalzkonzentration außerordentlich rasch.[1] In Abschnitt 2 wurde darauf hingewiesen, daß die nach der raschen Reaktion intermediär entstehenden Manganiionen nur zu einem geringen Teil auf Ameisensäure oxydierend wirken, sondern der Hauptmenge nach unter Bildung des Wenigerbeständigen, also unter Bildung von Mn^{III}, beziehungsweise Mn^{IV} reagieren. Ferner ist anzunehmen, daß das Permanganat während der Inkubationsperiode nicht direkt zu Mn^{II} reduziert wird, sondern daß sich vorübergehend ebenfalls $Mn^{\cdot\cdot}$ bildet. Verläuft die Reaktion der Inkubationsperiode langsam, so bilden sich aus den Manganiionen und der Ameisensäure die beständigsten Endprodukte, das sind Mn^{II} und CO_2. Da aber auch die Reaktion der Keimungsperiode in schwach saurer Lösung sehr rasch verläuft, so reagieren die intermediär entstehenden Manganiionen in Versuch 27, 28 und 29 vorwiegend unter Bildung von MnF_3, in Versuch 30 und 31 unter Bildung von MnO_2.

---

[1] Prinzip der oxydimetrischen Bestimmung des Mangans nach der Methode von A. Guyard [Bull. Soc. Chim., *6* (1863), 89; Chem. News, *8* (1863), 292) und J. Volhard (Lieb. Ann., *198* (1879), 318].

Digitized by Google

Unter den Bedingungen des Versuches 18 (molare Konzentration der Schwefelsäure zu $^{500}/_{320}$) verlaufen sowohl $Mn^{VII}+HCHO_2$ als auch $Mn^{VII}+Mn^{II}$ am langsamsten, die vorübergehend gebildeten Manganiionen reagieren größtenteils nach $Mn^{\cdot\cdot\cdot}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{II}+CO_2$ und das Geschwindigkeitsmaximum erscheint am deutlichsten ausgeprägt.

Die Reaktionen der Versuche 27, 28 und 29 sind daher folgendermaßen zu formulieren:

$$\left.\begin{array}{r} Mn^{VII}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}+CO_2 \\ (Mn^{\cdot\cdot\cdot}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{II}+CO_2) \\ Mn^{\cdot\cdot\cdot}+3F' \rightarrow MnF_3 \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{r} MnF_3 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}+3F' \\ Mn^{\cdot\cdot\cdot}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{II}+CO_2 \end{array}\right\}$$

Die Reaktionen der Versuche 30 und 31 werden nach nachstehendem Schema vor sich gehen:

$$\left.\begin{array}{r} Mn^{VII}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}+CO_2 \\ (Mn^{\cdot\cdot\cdot}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{II}+CO_2) \\ Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{II}+Mn^{IV} \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{r} Mn^{VII}+Mn^{II} \rightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} \\ (Mn^{\cdot\cdot\cdot}+HCHO_2 \rightarrow Mn^{II}+CO_2) \\ Mn^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mn^{II}+Mn^{IV} \end{array}\right\}$$

Jene Gleichungen, nach welchen die Manganiionen nur zu einem geringen Bruchteil reagieren, sind in Klammern gesetzt. In alkalischer oder schwach saurer Lösung wirkt das gefällte Mangansuperoxydhydrat auf Ameisensäure praktisch nicht weiter ein. In Versuch 30 und 31 ist dies dadurch zum Ausdrucke gebracht worden, daß für die Zeit $t = \infty$ für $a-x$ der Oxydationswert des gebildeten Braunsteines gesetzt wurde. Da die Einwirkung von Manganosalz auf Permanganat in neutraler Lösung unter Bildung von Mn^{IV} auch bei Abwesenheit von Ameisensäure quantitativ verläuft, so gewinnt es zufolge dieses Verhaltens den Anschein, als ob zwischen der Menge des reduzierten Permanganats, derjenigen der oxydierten Ameisensäure und der Menge des gebildeten Mangansuperoxydes stöchio-

Digitized by Google

metrische Beziehungen beständen, welche durch die Bruttogleichung

$$3KCHO_2 + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2K_2CO_3 + KHCO_3 + H_2O$$

zum Ausdrucke kommen. Der maßanalytischen Bestimmung der Ameisensäure nach A. Lieben,[1] welcher die Formiate bei Gegenwart von Natriumcarbonat mit Permanganat titriert, ist diese Gleichung zu Grunde gelegt.

Im Gegensatze zur Oxalsäure wirkt die Ameisensäure auch in alkalischer Lösung reduzierend auf Permanganat. Die Endprodukte sind dieselben wie in neutraler oder natriumcarbonatalkalischer Lösung.

Ähnlich wie in sehr stark schwefelsaurer Lösung die Reduktion des Permanganats nicht in einem Zuge bis zu Mn^{II} erfolgt, sondern vorübergehend Mangansuperoxydsulfat erscheint, so entsteht in stark alkalischer Lösung zunächst Manganat, welches dann für sich weiter bis zu $Mn(OH)_4$ reduziert wird.

32. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 0·5 NaOH in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

	$a-x$	$10^4 k$	
0	37·90	—	violett
0·5	29·75	2103	
1	25·10	1476	rot, allmählich Niederschlag
3	16·85	866	
5	15·55	174	
10	15·17	22	
20	15·16	0·3	
∞	15·16	—	

[1] Monatshefte für Chemie, *14* (1893), 746.

Digitized by Google

33. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 2 NaOH in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	37·90	—	violett
0·25	32·95	2431	
0·5	30·40	1400	blau
1	26·30	1260	Trübung
3	18·50	764	
5	16·36	267	
10	15·35	55	
50	15·16	1	Niederschlag
∞	15·16	—	

34. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 10 NaOH in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	37·90	—	violett
0·25	31·48	3224	blau
0·5	29·55	1099	klare, grüne Lösung
1	28·10	437	
3	25·02	252	Trübung
20	17·50	91	brauner Niederschlag
100	15·26	20	
300	15·16	0·1	
∞	15·16	—	

35. Versuch.

1 $KMnO_4$, 10 $NaCHO_2$, 100 NaOH in 320 *l*.

$\tau = 12°$.

t	*a—x*	$10^4 k$	
0	37·90	—	violett
0·25	32·05	2912	blau
0·5	30·18	1044	klare, grüne Lösung
20	22·60	64	
220	15·30	8	Niederschlag
600	15·16	0·1	
∞	15·16	—	

Digitized by Google

Die grüne Färbung der Lösung kommt dem Manganat zu; 30·3 ist der Titer, der stöchiometrisch der Reduktion von Permanganat (37·9) zu Manganat entspricht. In der klaren, grünen Lösung entsteht allmählich der braune Niederschlag des Mangansuperoxydes. Die blaue Farbe der Lösung entspricht der Mischfarbe des Permanganats und des Manganats.

Da die Einwirkung der Oxydationsstufen Mn^{IV} und Mn^{VII} auf Ameisensäure unter Keimungserscheinungen vor sich geht, so ist anzunehmen, daß auch die dazwischenliegende Oxydationsstufe Mn^{VII}, welche in saurer Lösung freiwillig in Mn^{IV} und Mn^{VII} zerfällt, auf Ameisensäure unter Anfangsbeschleunigung reagiert. Letztere kann in alkalischer Lösung allerdings ebensowenig und aus denselben Gründen nicht zur Entwicklung gelangen wie die des Permanganats.

Ameisensäure und Oxalsäure verhalten sich demnach gegenüber den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans ganz analog. Die Unterschiede sind bloß quantitativer Natur und kommen ganz besonders in der Dauer des praktischen Ablaufes der Keimungsperioden zum Ausdrucke. Während die Geschwindigkeit der Keimungsreaktion Permanganat-Oxalsäure in alkalischer Lösung praktisch gleich Null ist und mit der Erhöhung der Azidität stetig zunimmt, ist die Geschwindigkeit der inkubierenden Permanganat-Ameisensäurereaktion in alkalischer Lösung ein Maximum, nimmt hernach mit wachsender Azidität ab, erreicht bei einer sehr hohen Wasserstoffionenkonzentration ein Minimum (Versuch 18), um dann wieder zuzunehmen. Die Geschwindigkeit der Keimungsreaktion Mangansuperoxyd-Oxalsäure ist dagegen in saurer Lösung außerordentlich groß, die der Mangansuperoxyd-Ameisensäurereaktion meßbar oder außerordentlich gering.

Auch die Geschwindigkeit der Manganisalz-Oxalsäurereaktion ist erheblich größer als die der Manganisalz-Ameisensäurereaktion.

Auf einen weiteren Unterschied wird im folgenden Abschnitt aufmerksam gemacht werden.

Digitized by Google

Die Primäroxydation der Ameisensäure.

Das für die Reduktion von Permanganat durch Oxalsäure und Ameisensäure aufgestellte Reaktionsschema besitzt allgemeine Gültigkeit. Selbst die freiwillig unter Sauerstoffentwicklung stattfindende Zersetzung des Permanganats

$$4 KMnO_4 + 6 H_2SO_4 = 4 MnSO_4 + 2 K_2SO_4 + 6 H_2O + 5 O_2$$

verläuft unter Keimungserscheinungen. In stark schwefelsaurer Lösung geht diese Reduktion des Permanganats meßbar rasch bis zur Mangansuperoxydstufe vor sich, wie bereits E. Fremy[1] feststellte:

$$4 KMnO_4 + 10 H_2SO_4 = 4 Mn(SO_4)_2 + 2 K_2SO_4 + 10 H_2O + 3 O_2.$$

Nach Versuchen von C. Frye[2] ist anzunehmen, daß unter bestimmten Verhältnissen ein Teil des Sauerstoffes in Form von Ozon entweicht. Die bei dieser Reaktion entstehende Lösung von Mangansuperoxydsulfat wurde in Versuch 2 als Oxydationsmittel gegenüber Ameisensäure verwendet. Unter den gewählten Bedingungen waren zur Herstellung der Mangansuperoxydsulfatlösung drei bis vier Tage notwendig. Erwärmt man aber das Reaktionsgemisch, so kann die Reaktionsgeschwindigkeit bequem gemessen werden.

36. Versuch.

$1\ KMnO_4$, $2000\ H_2SO_4$ in $320\ l$.

$\tau = 31 \cdot 4°$.

t	$a-x$	$10^4 k$	
0	43·00	—	violett
21	42·17	4·0	violett
39	41·33	4·9	violett
64	40·10	5·3	violett
99	37·68	7·7	rotviolett
135	35·03	8·8	rotviolett
173	31·94	10·5	rotviolett

[1] Compt. rend., *82* (1876), 475, 1231.

[2] Chem. News, *73* (1896), 122.

Digitized by Google

t	$a-x$	$10^4 k$	
295	22·92	11·8	gelbrot
403	18·81	8·0	
518	16·90	4·0	gelb
600	16·28	2·0	
1403	15·68	0·2	
2048	15·67	0·004	

Die Werte der Koeffizienten k zeigen ganz unzweifelhaft das Bestehen einer Anfangsbeschleunigung oder einer Keimungsperiode. Für den Zerfall des Permanganats gilt demnach wieder unser Schema:

$$Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II} + O_2 \quad \} \text{ Inkubationsperiode}$$

$$\left.\begin{array}{r} Mn^{II} + Mn^{VII} \rightarrow Mn^{?} \\ Mn^{?} \rightarrow Mn^{II} + O_2 \\ Mn^{?} \rightarrow Mn^{II} + Mn^{IV} \end{array}\right\} \text{ Induktionsperiode}$$

$$Mn^{IV} \rightarrow Mn^{II} + O_2 \quad \} \text{ Endperiode}$$

Die Geschwindigkeit der Reaktionen der Endperiode ist unter obigen Bedingungen praktisch gleich Null. Man erhält daher eine Lösung der Oxydationsstufe Mn^{IV}. Bei höherer Temperatur führt die Zersetzung noch weiter und es resultiert die rosenrote Lösung von Manganisulfat und Manganosulfat.

Langsamer als in saurer Lösung verläuft die freiwillige und unter Sauerstoffentwicklung stattfindende Zersetzung des Permanganats in neutraler Lösung. Diesem Umstand ist die Unbeständigkeit des Titers der Permanganatlösungen der Maßanalyse zuzuschreiben. Daß auch diese Zersetzung, welche im Lichte rascher erfolgt als im Dunkeln, unter Keimungserscheinungen vor sich geht, steht vollkommen fest. Die Zersetzung geht rascher vor sich, wenn sie einmal im Gang ist. Soll daher eine Permanganatlösung ihren Titer möglichst beibehalten, so muß sie von den die Induktion einleitenden Niederschlägen der Manganoxyde filtriert werden.[1]

[1] H. Morse, A. Hopkins und M. Walker, Amer. Chem. Journ., *18* (1896), 401. Vergl. ferner: Péan de Saint-Gilles, Compt. rend., *46* (1858), 624, 808 und 1143, *47* (1858), 554; B. Grützner, Arch. Pharm., 231 (1892), 321; F. A. Gooch und E. W. Danner, Amer. Journ. Science (Sill.), [3], *44*

Digitized by Google

Schließlich kann die langsam verlaufende Zersetzung des Permanganats durch eine induzierend wirkende Reaktion nach dem Induktionsschema

Reduzens + Permanganat → $Reduzens_{oxyd.}$ + $Permanganat_{reduz.}$
(primäre Reaktion)

Permanganat → $Permanganat_{reduz.}$ + Sauerstoff
(sekundäre Reaktion)

beschleunigt werden. Permanganat erscheint als Aktor und Akzeptor und das Reduktionsmittel als Induktor. Es ist nun auffallend, daß die Induktion ausbleibt, wenn die primäre Reaktion sehr rasch verläuft, wie dies etwa bei der Oxydation von Ferrosalzen[1] und Jodwasserstoff der Fall ist. Die induzierte Sauerstoffentwicklung erreicht aber meßbare Beträge, wenn die primäre Reaktion nur langsam vor sich geht. So konnten V. Meyer und M. v. Becklinghausen[2] bei der Reduktion von Permanganat durch Wasserstoffgas eine ganz erhebliche Sauerstoffentwicklung konstatieren. Dieser Zusammenhang zwischen dem Werte des Induktionsfaktors und der Geschwindigket des Induktionsvorganges scheint gesetzmäßig zu sein.[3]

Der Mechanismus der Reduktion des Permanganats ist in allen Fällen von der Natur des zur Anwendung gelangenden

---

(1893), 301; C. Meineke und K. Schröder, Zeitschr. öffentl. Chem., *3* (1897), 5; L. L. De Koninck und C. Meineke, Lehrbuch (Berlin, 1899), I, 381, 470; J. C. Olsen, Amer. Chem. Journ., *29* (1903), 242.

[1] A. Skrabal, Zeitschr. analyt. Chem., *42* (1903), 387. Nur unter ganz extremen Bedingungen konnten W. Manchot und O. Wilhelms [Lieb. Ann., *325* (1902), 113] auch bei der Reaktion Permanganat-Ferrosulfat eine Sauerstoffentbindung feststellen.

[2] Ber. deutsch. chem. Ges., Berl., *29* (1896), 2549. Vergl. ferner: H. N. Morse, Ber. deutsch. chem. Ges., Berl., *30* (1897), 48; H. N. Morse und C. L. Reese, Amer. Chem. Journ., *20* (1898), 521; H. Hirtz und V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges., Berl., *29* (1896), 2828; V. Meyer und E. Saam, Ber. deutsch. chem. Ges., Berl., *30* (1897), 1935; K. Frenzel, S. Fritz und V. Meyer, Ber. deutsch. chem. Ges., Berl., *30* (1897), 2515; H. N. Morse und H. G. Byers, Amer. Chem. Journ., *23* (1900), 313.

[3] A. Skrabal, Zeitschr. Elektrochem., *11* (1905), 655.

Digitized by Google

Reduktionsmittels unabhängig, nicht aber die Geschwindigkeit. Aus der Tatsache, daß bei der Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat die Konzentration der ersteren innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorganges ist, darf geschlossen werden, daß bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion die Primärreduktion des Oxydationsmittels oder die Nachbildung der Manganiionen geschwindigkeitsbestimmend ist.

Um die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation von der Konzentration der Ameisensäure zu untersuchen, wäre es am zweckmäßigsten, letztere in Versuch 7 zu variieren, was jedoch insofern nicht durchführbar ist, als eine Erhöhung der Konzentration nicht mehr möglich, eine Verminderung der Konzentration der Ameisensäure Hydrolyse und Ausscheidung von Niederschlag zur Folge hat. Dagegen kann die Ameisensäurekonzentration in Versuch 11, der Einwirkung von Manganisulfat auf Ameisensäure, leicht variiert werden.

37. Versuch.

1 $KMnO_4$, 180 $NaCHO_2$, 1000 H_2SO_4, 150 $MnSO_4$ in 320 *l*.

$\tau = 40°$.

t	$a-x$	$10^4 k$
0	30·15	—
21	25·64	33·5
54	21·04	26·0
88	17·51	23·5
170	11·70	21·4
284	6·89	20·2
377	4·51	19·8
513	2·43	19·7
627	1·50	18·4

In Versuch 37 wurde unter Beibehaltung aller andern Versuchsbedingungen die Ameisensäurekonzentration gegenüber Versuch 11 auf das Dreifache erhöht. Die k-Werte in 37 sind nun für gleiche $(a-x)$-Werte fast genau dreimal so groß als

Digitized by Google

jene in Versuch 11. Der Gang der Werte ist in beiden Versuchen derselbe. Die Geschwindigkeit der Ameisensäureoxydation ist der ersten Potenz der Konzentration der Ameisensäure proportional. Für die Permanganat-Ameisensäurereaktion ist daher die Primäroxydation der Ameisensäure geschwindigkeitsbestimmend. Jener geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion geht die Primärreduktion des Oxydationsmittels voraus.

Auch dieser Unterschied im Verhalten der Oxalsäure und der Ameisensäure gegenüber den Oxydationsstufen des Mangans dürfte in letzter Linie kein prinzipieller sein, denn die Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation scheint bei sehr kleiner Oxalsäurekonzentration von der letzteren abhängig zu sein, während die Induktionsversuche 3 erwarten lassen, daß sich bei sehr großer Ameisensäurekonzentration, welche praktisch nicht mehr zugänglich zu sein braucht, eine Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der Ameisensäure einstellt.

Eine andere, noch zu beantwortende Frage ist die nach dem durch die Oxydation der Ameisensäure primär entstehenden Produkte. Andeutungen, daß die primär sich bildende Oxydationsstufe höher wie CO_2 liegt — wie sie bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion vorhanden sind —[1] fehlen bei der analogen Reaktion Permanganat-Ameisensäure. Nachdem die Kohlensäure selbst zu stabil ist, um primär entstehen zu können, die Ameisensäure aber als Hydrat der Oxydationsstufe CO aufzufassen ist, so kann nur C_2O_3, die Oxydationsstufe der Oxalsäure, als Primäroxydstufe hingestellt werden. Daß bei der Oxydation der Ameisensäure die Oxydationsstufe der Oxalsäure primär entsteht, dafür sprechen folgende Umstände:

1. Besitzt die Oxalsäure den Charakter eines Primäroxydes, nachdem sie in die beiden äußeren Oxydationsstufen CO (beziehungsweise Ameisensäure) und CO_2 zerfällt.

---

[1] G. v. Georgievics und L. Springer, Monatshefte Chem., *21* (1900), 419; J. H. Kastle und W. A. Beatty, Amer. Chem. Journ., *24* (1900), 182; W. P. Jorissen und L. T. Reicher, Zeitschr. Farb. TextilChem., *2* (1903), 431; A. Skrabal, Zeitschr. anorg. Chem., *42* (1904), 54.

Digitized by Google

2. Bildet sich Oxalsäure bei der Oxydation der Mehrzahl der organischen Stoffe durch Permanganat und andere Oxydationsmittel.

3. Läßt sich die Bildung der Oxalsäure auch bei der Oxydation der Ameisensäure dann nachweisen, wenn erstere von dem angewandten Oxydans nur langsam wegoxydiert wird, was etwa bei der Reaktion Salpetersäure-Ameisensäure der Fall ist.

4. Entspricht diese Annahme dem einfachsten Reaktionsmechanismus, nach welchem in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion das Manganiion eine Oxydationseinheit an die Ameisensäure unter Bildung des Primäroxydes abgibt, und der Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation der Ameisensäure der ersten Potenz der Konzentration der letzteren und der des Manganisalzes proportional ist.

Um die während eines Oxydations-Reduktionsvorganges intermediär entstehenden, unbeständigen Zwischenprodukte zum Zwecke der Identifizierung in beständigere Formen überzuführen, scheint der folgende Weg am gangbarsten zu sein. Die während der Reduktion des Permanganats primär entstehenden Manganiionen können dadurch in die beständige Form der Manganisalze übergeführt werden, daß man den Reduktionsvorgang durch Zusatz von Manganosalzen rasch erfolgen läßt (vergl. Abschnitt 2). Analog können die durch die Oxydation des Reduktionsmittels entstehenden Primäroxyde nur dann die beständige Form annehmen, wenn die Oxydation hinreichend schnell vor sich geht. Letzteres trifft für die Autinduktion am ehesten zu. In der Tat erreicht die Konzentration des Primäroxydes der Oxalsäure bei der Autinduktion der Reaktion Permanganat-Oxalsäure ein Maximum. Bei der Oxydation der Ameisensäure kann aber während der Autinduktion darum keine Oxalsäure gebildet werden, weil, wie gezeigt wurde, letztere in saurer Lösung von den mittleren Oxydationsstufen des Mangans außerordentlich rasch wieder wegoxydiert werden müßte.[1] Dagegen könnte bei der

[1] Die Bildung der Oxalsäure während der Autinduktionsperiode läßt sich jedoch an der analogen Salpetersäure-Ameisensäurereaktion zeigen. Bringt man Ameisensäure und Salpetersäure zusammen, so zeigt sich zunächst keine


Digitized by Google

Autinduktion in alkalischer Lösung die Bildung von Oxalsäure erwartet werden. Tatsächlich läßt sich bei der Oxydation von Glyzerin[1] und andern organischen Stoffen[2] durch Permanganat in alkalischer Lösung die Bildung der Oxalsäure zeigen. Versuche, die mit Permanganat und alkalischer Formiatlösung unter wechselnden Bedingungen angestellt wurden, verliefen aber ohne Resultat. Dieser Umstand ist wohl darauf zurückzuführen, daß, wenn es auch zur Bildung von Oxalaten kommt, letztere »induziert« wegoxydiert werden müssen. Die in alkalischer Lösung verlaufende Induktion: Permanganat-Aktor, Formiat-Induktor, Oxalat-Akzeptor wurde von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp[3] festgestellt. Die Koppelung dieser induzierten Reaktion ist durch die während der Reduktion des Permanganats durch Ameisensäure entstehenden Manganiionen und der Reduktion der letzteren durch Oxalsäure gegeben.[4]

Zusammenfassung.

Der Mechanismus der Reduktion von Kaliumpermanganat ist von der Natur des Reduktionsmittels unabhängig.

Gegenüber Permanganat verhält sich die Ameisensäure analog der Oxalsäure.

Sowohl die Einwirkung des Permanganats als auch die des Mangansuperoxyds auf Ameisensäure läßt eine deutliche Keimungs- oder Inkubationsperiode erkennen.

Einwirkung. In dem Maße, als während dieser langsamen Reaktion die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffes gebildet werden, tritt nach einiger Zeit eine außerordentlich stürmische Reaktion ein. Hemmt man nach dieser Autinduktionsperiode die Geschwindigkeit des Vorganges durch Verdünnen des Reaktionsgemisches mit kaltem Wasser, so kann man unter den Oxydationsprodukten der Ameisensäure die Oxalsäure nachweisen [M. Ballo, Ber. deutsch. chem. Ges, Berl., *17* (1884), 6]. Auf die Kinetik dieser Reaktion soll gelegentlich zurückgekommen werden.

[1] J. A. Wanklyn und W. Fox, Chem. News, *53* (1885), 15; R. Benedikt und R. Zsigmondy, Chem. Zeit., *9* (1885), 975.

[2] Vergl. G. Vortmann, Chem. Analyse org. Stoffe. Leipzig und Wien, 1891.

[3] Lieb. Ann., *204* (1880), 94.

[4] Vergl. auch F. Kessler, Pogg. Ann., *119* (1863), 218.

Digitized by Google

Die Oxydation der Ameisensäure durch die Oxydationsstufe des dreiwertigen Mangans ist die einzige Reaktion, von der mit Sicherheit angenommen werden kann, daß sie ohne Anfangsbeschleunigung vor sich geht.

Die Einwirkung aller höheren Oxydationsstufen des Mangans sowie die der Manganisalze erfolgt zunächst unter Bildung von Manganiion.

Das Manganiion wirkt auf Ameisensäure rascher oxydierend als jede andere Oxydationsstufe des Mangans.

Die Einwirkung von Manganisalz auf Ameisensäure ist bei konstanter Ameisensäurekonzentration eine Reaktion erster Ordnung.

Die Geschwindigkeit der Oxydation ist innerhalb der zugänglichen Grenzen der ersten Potenz der Ameisensäurekonzentration proportional.

Die freiwillige und unter Sauerstoffentwicklung erfolgende Zersetzung des Kaliumpermanganats verläuft unter Keimungserscheinungen.[1]

Wir fühlen uns veranlaßt, unserem hochverehrten Lehrer und Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. Georg Vortmann, für die Unterstützung, welche uns während der Ausführung obiger Untersuchungen zu teil wurde, an dieser Stelle unseren Dank auszusprechen.

---

[1] Während der Drucklegung dieser Abhandlung erschien von D. Vorländer, G. Blau und T. Wallis (Lieb. Ann. *345* [1906], 261) eine Arbeit, welche sich u. a. auch mit der freiwilligen Zersetzung der Permangansäure befaßt. Aus den Angaben dieser Autoren über die von ihnen angestellten Geschwindigkeitsmessungen geht ebenfalls das Bestehen einer Anfangsbeschleunigung hervor. Die von ihnen hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ausgesprochenen Vermutungen decken sich im wesentlichen mit dem von uns auf p. 334 gegebenen Reaktionsschema.

Digitized by Google

Über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Beschäftigt mit einer Untersuchung über die Veresterungsgeschwindigkeit der Amidosäuren, hatte ich auf den Rat des Herrn Prof. Wegscheider zunächst unternommen, die Schärfe meiner Methoden durch Wiederholung der Versuche von H. Goldschmidt[1] über die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure zu prüfen. Goldschmidt hat gefunden, daß die durch $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ gemessenen Geschwindigkeitskonstanten in absolutem Alkohol der Salzsäurekonzentration proportional sind und mit steigendem Wassergehalt des Alkohols rasch sinken. Die Einzelwerte der Konstanten weichen bei ihm vom Mittelwert selten um mehr als 5% ab.

Das bisweilen beobachtete Sinken der Konstanten mit der Zeit, das übrigens gerade bei den Versuchen mit alkoholischer Salzsäure gegenüber den sonstigen Schwankungen der Konstanten kaum deutlich hervortritt, erklärt Goldschmidt durch den Einfluß des während der Veresterung gebildeten Wassers.[2]

Bei meinen Versuchen bekam ich zum Teil einen sehr ausgeprägten Gang der Konstanten, der die von Goldschmidt erhaltenen Schwankungen bedeutend überstieg. Auch schienen

---

1 Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *28*, 3218.

2 Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, *29*, 2209.

Digitized by Google

erhebliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen HCl-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit aufzutreten, so daß es zweifelhaft schien, ob man bei diesen Versuchen überhaupt gut definierte Geschwindigkeitskonstanten erhält. Allerdings hatte ich die Konzentrationen in weiteren Grenzen variiert als Goldschmidt.

Es war daher vor allem zu ermitteln, unter welchen Umständen man gut reproduzierbare Konstanten erhält, beziehungsweise wovon die gefundenen Unregelmäßigkeiten abhängen.

1. Versuchsmethode.

Die Veresterungsgeschwindigkeit wurde im wesentlichen ähnlich ermittelt, wie dies Goldschmidt getan hatte. Die Versuche wurden bei 25° C. (Wasserstoffskala) in einem großen Ostwald'schen Thermostaten mit Schaufelrührwerk ausgeführt.

Die von mir benutzten Gefäße wurden vor ihrer ersten Verwendung mit Chromsäure-Schwefelsäuremischung gefüllt und so mehrere Tage stehen gelassen, dann gedämpft und schließlich mit Wasser geeicht.

Für alle meine Versuche verwendete ich vollkommen klare, nach Ostwald's Vorschrift[1] bereitete Barytlösungen, deren Titer mit Benzoesäure, bisweilen auch mit Bernsteinsäure oder einer gravimetrisch bestimmten Salzsäure gestellt wurde.

Die Titrationen wurden mit Phenolphthaleïn als Indikator, und zwar in der Kälte ausgeführt. Dadurch wird freilich ein gewisser Fehler infolge des Einflusses der Kohlensäure bedingt, allein in der Hitze zu titrieren erschien mir wegen der Gefahr einer Verseifung bedenklich. Immerhin suchte ich den so etwa entstandenen Fehler dadurch wenigstens einigermaßen zu kompensieren, daß ich die alkoholischen Lösungen zu Wasser fließen ließ, das, nach dem Versetzen mit Phenolphthaleïn, durch 1 bis 2 Tropfen Barytlösung eben noch schwach rosa gefärbt war.

Die Versuche selbst wurden nun in der Weise ausgeführt, daß auf 25° vorgewärmte, in der angegebenen Art titrierte

[1] Ostwald Luther, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., p. 453.

Digitized by Google

Lösungen von Salz- und Benzoesäure in Alkohol von bestimmtem Wassergehalt abpipettiert und in einem genau geeichten, zirka 40 *cm*³-Meßkölbchen mit langem, engen Hals vermischt wurden; dann wurde bis auf etwa 5 *mm* unterhalb der Marke mit Alkohol — je nach dem Versuch absolut oder von bestimmtem Wassergehalt — aufgefüllt, dann mit einem Korkstopfen verschlossen, durchgeschüttelt und das Kölbchen in den Thermostaten gehängt. Nach 1 bis 2 Minuten, wenn man annehmen konnte, daß die Temperatur von 25° bereits wieder erreicht war, wurde das Kölbchen abermals geöffnet und nun mit dem betreffenden Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und nach abermaligem Durchschütteln in den Thermostaten zurückgestellt. Nach etwa einer Minute wurden 5 *cm*³ herauspipettiert und in der oben angegebenen Weise titriert. Der Verbrauch an Barytlösung ließ sich aus den Ergebnissen der Einzeltitrationen der Salz- und Benzoesäure vorausberechnen. Meist stimmten auch der berechnete und der gefundene Wert recht gut überein, bisweilen zeigten sich aber doch Abweichungen, die in zwei bis drei Fällen bis zu zirka 1% der verbrauchten Barytlösung gingen, und zwar lagen diese Abweichungen meist in der Richtung, daß weniger verbraucht wurde, als berechnet worden war, ohne daß dieses Manko durch die in den wenigen Minuten (4 bis 8) zwischen dem Vermischen und der ersten Titration vor sich gegangene Reaktion bedingt sein konnte. Vielleicht kommt dies zum Teil vom Entweichen von HCl beim Herauspipettieren der zu verwendenden alkoholischen Salzsäure und Einfüllen derselben in das Meßkölbchen, in dem die Veresterung vor sich gehen sollte. Bei größeren Abweichungen wurde die Chlorbestimmung (nach Volhard[1]) gemacht und mit dem so erhaltenen HCl-Titer gerechnet. In solchen Fällen würde dann die Zeit nicht vom Momente des Vermischens, sondern von der ersten Titration an gerechnet.

Den absoluten Alkohol stellte ich mir anfangs durch vielstündiges Kochen des 96 prozentigen Alkohols über Kalk am

---

[1] Bei diesen Chlorbestimmungen wurden immer 150 bis 200 *cm*³ Wasser verwendet, so daß die geringe Menge Alkohol (5 *cm*³) wohl keinen Einfluß haben konnte.



Rückflußkühler und nachherige Destillation über Natrium her. Später fand ich jedoch, daß durch diese letztere Destillation der Alkohol eher verschlechtert als verbessert wurde — erhielt ich doch bisweilen nur solchen von kaum 99·7 Gewichtsprozenten. Deshalb beschränkte ich mich auf das Kochen mit Kalk (zirka 1 *kg* auf 2 *l* Alkohol), das ich dann allerdings durch zirka 15 Stunden fortsetzte. Auf diese Weise erhielt ich Alkohol von 99·90 bis 99·97 Gewichtsprozenten.

Das spezifische Gewicht des Alkohols wurde mit einem Ostwald-Sprengel'schen Pyknometer bestimmt, dessen Inhalt zu

$$\{19\cdot7310 \pm 0\cdot0004 + 0\cdot0005(t-20\cdot9°)\}\ cm^3$$

ermittelt wurde. Der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases ist dabei $= \frac{1}{40000}$ gesetzt.

Man könnte nun eine so genaue Bestimmung des Wassergehaltes des Alkohols für illusorisch halten, da man ja beim Ansetzen der einzelnen Versuche eine Reihe von Manipulationen mit dem Alkohol an der feuchten Luft ausführen muß, wodurch der Wassergehalt des Alkohols natürlich vermehrt wird.

Ich stellte daher, um mir eine beiläufige Vorstellung machen zu können, über die Geschwindigkeit, mit der der Wassergehalt eines möglichst absoluten Alkohols zunimmt, folgenden Versuch an: Ich ließ zirka 60 cm^3 frisch bereiteten, absoluten Alkohol in einem offenen Becherglase von beiläufig 5 *cm* Durchmesser längere Zeit stehen und bestimmte zweimal das spezifische Gewicht. Zu erwähnen wäre noch, daß sich im gleichen Zimmer mit dem Alkohol kein Gefäß mit Wasser befand, wohl aber stand im Nebenzimmer — die Verbindungstüre blieb offen — in einer Entfernung von zirka 3 *m*, aber 1 *m* höher, der auf 25° erwärmte Thermostat. Das Ergebnis war nun folgendes:

Die Dichte des ursprünglich verwendeten Alkohols betrug 0·79182 bei 17·3°, entsprechend 99·97% Gewicht;[1] nach

[1] Berechnet nach den Bestimmungen von Mendelejeff; vergl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., 1894, p. 223.

Digitized by Google

4·5stündigem Stehen in dem Gefäß: 0·79310 bei 17·0°, entsprechend 99·64% Gewicht und erst nach 50stündigem Stehen — wobei bereits ein großer Teil verdampft war — zeigte der Rest eine Dichte von 0·80688 bei 16·6°, entsprechend 95·4% Gewicht. Die Dichten sind auf Wasser von 4° bezogen.[1] Man sieht also, daß die Geschwindigkeit, mit der absoluter Alkohol Wasser anzieht, wohl in der Regel etwas überschätzt wird und daher eine möglichst genaue Bestimmung des ursprünglichen Wassergehaltes durchaus nicht überflüssig ist.[2]

In den folgenden Tabellen bedeutet a die anfängliche Konzentration der Benzoesäure, x die während der Zeit t (gemessen in Stunden) gebildete Estermenge, beide gemessen in Kubikzentimeter derselben Barytlauge, die für zirka 5 cm^3 Mischung erforderlich waren; k ist $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, c ist die Konzentration des Chlorwasserstoffs in Molen pro Liter, A die Anfangskonzentration der Benzoesäure in Molen pro Liter.

2. Störungen des monomolekularen Reaktionsverlaufes.

Von meinen zahlreichen älteren, mit stark wechselnden Benzoesäure- und Salzsäurekonzentrationen ausgeführten Versuchen will ich nachstehend nur einige wenige anführen.

Ich pflegte damals noch nicht die Dichte des verwendeten Alkohols zu bestimmen — auch Goldschmidt spricht ja nur von »absolutem« Alkohol ohne Angabe von dessen spezifischem Gewichte. — Der »absolute Alkohol« der Tabelle I ist über

---

[1] Ein anderer in dieser Richtung angestellter Versuch war folgender: Alkohol von der Dichte $d \frac{25°}{4°} = 0·78560 = 99·88\%$ Gewicht, entsprechend 0·052 Molen H_2O im Liter bei 25°, wurde in einem der oben beschriebenen Kölbchen mit Korkstopfen verschlossen, in den Thermostaten gehängt und von Zeit zu Zeit auf je etwa eine Minute geöffnet (zusammen etwa sechs- bis achtmal). Nach 20 Tagen fand ich $d \frac{25°}{4°} = 0·78581 = 99·80\%$ Gewicht, entsprechend 0·087 Molen H_2O, also eine Wasserzunahme von 0·035 Molen im Liter.

[2] Diese Versuche wurden angestellt, bevor die Arbeit von L. W. Winkler (B., *38*, 3612 [1905]), der zu einem ähnlichen Resultate kommt, bekannt wurde.



Natrium destillierter, sein Gehalt kann daher etwa zwischen 99·7 und 99·9 Gewichtsprozenten schwanken.

Tabelle I.

Versuche mit »absolutem Alkohol« und wechselnder Benzoesäure- und Salzsäurekonzentration.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6961$; $A = 0 \cdot 3161$; $a = 22 \cdot 87\ cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
16·3	7·60	0·0294	0·0422
17·3	7·25	0·0288	0·0414
23·4	4·85	0·0288	0·0414
38·1	2·41	0·0257	0·0369
62·3	0·78	0·0236	0·0339

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 1282$; $A = 0 \cdot 1847$; $a = 10 \cdot 07\ cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
13·9	8·43	0·00555	0·0433
40·0	5·63	0·00631	0·0492
45·5	5·39	0·00597	0·0466
63·4	4·31	0·00581	0·0453
85·6	3·41	0·00550	0·0429
111·7	2·53	0 00537	0 0419

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 2210$; $A = 0 \cdot 1993$; $a = 10 \cdot 79\ cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
17·0	7·26	0·0101	0·0457
24·2	6·24	0·0098	0·0446
40·8	4·74	0·0088	0·0400

Digitized by Google

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 7548$ (0 7532 nach der Chlorbestimmung);
$A = 0 \cdot 7038$; $a = 41 \cdot 48\, cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
4·4	30·20	0·0313	0·0415
20·7	12·73	0·0248	0·0328
23·6	11·38	0·0238	0·0315
26·7	10·38	0·0225	0·0299
47·3	4·08	0·0213	0·0282

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 693$; $A = 0 \cdot 526$; $a = 31 \cdot 17\, cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
4·9	22·34	0·0295	0·0426
28·7	7·24	0·0225	0·0325
32·0	6·29	0·0217	0·0314
50·2	3·30	0·0194	0·0280
95·9	0·83	0·0163	0·0235

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 3945$; $A = 0 \cdot 1413$; $a = 12 \cdot 87\, cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
19·8	4·82	0·0215	0·0545
23·6	4·02	0·0214	0·0542
43·2	1·87	0·0194	0·0492

Außerdem stellte ich noch eine Reihe von Versuchen mit stark wasserhaltigem Alkohol an. Sie lieferten eine eingehendere Feststellung des bereits von Goldschmidt bemerkten großen Einflusses des Wassergehaltes des verwendeten Alkohols auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die k-Werte zeigten bisweilen starke Schwankungen, aber keinen Gang. Als Beleg

Digitized by Google

dafür führe ich den folgenden Versuch an, der sich auf einen Alkohol mit einem Wassergehalt von zirka 3 Molen im Liter bezieht.

Tabelle II.

$c = 0\cdot917$; $A = 0\cdot2136$; $a = 11\cdot64\,cm^3$.

t	$a-x$	k	k/c
43·3	9·65	0·00189	0·00208
93·9	7·80	0·00185	0·00204
284·0	5·84	0·00199	0·00217

Dagegen kann bei den Versuchen der Tabelle I von einer Konstanz der k-Werte überhaupt nicht mehr die Rede sein — mit Ausnahme etwa von Nr. 2 — überall bemerkt man ein bald rascheres, bald langsameres Absinken.

Der Umstand, daß der Gang der Konstanten nur bei Lösungen in absolutem Alkohol, und zwar namentlich bei Versuchen mit großer Benzoesäurekonzentration deutlich hervortrat, aber nicht in stärker wasserhaltigem Alkohol, deutete bereits darauf hin, daß die Störung wesentlich die schon von Goldschmidt angegebene Ursache hatte (Änderung des Mediums durch das bei der Reaktion entstehende Wasser). Immerhin wurde aber auch geprüft, ob nicht außer der Veresterung noch andere Reaktionen in nicht zu vernachlässigendem Betrag eintreten.

Diesbezüglich kamen die Bildung von Chloräthyl aus Salzsäure und Alkohol oder gebildetem Ester sowie etwa die Verseifung des Esters durch Wasser in Betracht.

Um mir über den Einfluß der Chloräthylbildung aus Salzsäure und Alkohol Klarheit zu verschaffen, ließ ich alkoholische Salzsäure in einem der zur Veresterung benützten Gefäße längere Zeit stehen und bestimmte öfters den Säure- und den Chlortiter. Das Ergebnis war folgendes:

Digitized by Google

Tabelle III.

$c = 0 \cdot 6674$; $0 \cdot 04$ Mole H_2O/Liter 25°.

	Verbrauch in Kubikzentimeter		Entsprechend Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$
	$0 \cdot 0986\,n\ Ba(OH)_2$	$0 \cdot 0989\,n\ AgNO_3$	
t	*b*	*d*	*b'*
0	33·67	33·55	33·65
26	33·70	—	—
53·5	33·60	—	—
77·5	33·60	—	—
149·3	33·42	—	—
196·8	33·30	—	—
243	33·25	33·14	33·24
342	32·90	—	—
385	32·76	—	—
600	32·17	—	—
698	31·95	31·86	31·95

Tabelle IV.

$c = 0 \cdot 6700$; $2 \cdot 76$ Mole H_2O/Liter 25°.

t	*b*	*d*	*b'*
0	33·80	—	—
77·5	33·95	—	—
150	33·92	33·92	34·02
243	33·90	—	—
343	33·95	—	—
698	34·09	—	—

Zur Entscheidung der Frage über die Chloräthylbildung aus Salzsäure und Ester, sowie über die Verseifung des letzteren durch Wasser wurden gleichfalls je ein Versuch mit wasserarmem und wasserreichem Alkohol angestellt.

Digitized by Google

Tabelle V.

$c = 0\cdot6813$;

0·04 Mole H_2O/Liter 25°; 0·339 Mole Ester/Liter 25°.

t	*b*	*d*	*b'*
0	34·45	34·33	34·43
102·3	{ 34·15 34·20 }	34·02	34·12
172·5	34·00	—	—
269·0	33·87	33·55	33·65

Tabelle VI.

$c = 0\cdot7065$;

3·33 Mole H_2O/Liter 25°; 0·1708 Mole Ester/Liter 25°.

t	Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$	Mole HCl nach Cl-Bestimmung
0	75·78	—
16·0	75·65	—
111	75·90	—
333	76·10	0·7040
452	76·38	—
501	76·40	0·7075

In stärker wasserhaltigem Alkohol findet also Verseifung des Esters durch Wasser statt (Tabelle VI), dagegen ist hier keine Chloräthylbildung zu bemerken. Dagegen tritt Chloräthylbildung aus Alkohol und Chlorwasserstoff in fast absolutem Alkohol ein, wie aus der gleichmäßigen Abnahme des acidimetrischen und des Ag-Titers hervorgeht (Tabelle III). Bei Gegenwart von Ester scheint letzterer noch etwas rascher abzunehmen als ersterer (Tabelle V). Diese Differenz zwischen den beiden Titer deutet auf Verseifung des Esters durch Wasser oder auf Chloräthylbildung aus dem Ester.

Jedenfalls verlaufen alle diese Reaktionen so langsam, daß sie den Verlauf der Veresterung der Benzoesäure höchstens bei weit vorgeschrittenem Umsatze merklich beeinflussen können.

Digitized by Google

Berechnet man übrigens aus Tabelle VI die Verseifungsgeschwindigkeit, so gelangt man zu folgendem Resultat (dabei wurde nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen gerechnet, da die Wasserkonzentration als konstant angenommen werden darf, denn das bei der Verseifung verbrauchte Wasser beträgt nur $^{1}/_{800}$ des ursprünglich vorhandenen). Da die ersten Werte allzu unsicher sind, so wurde nach der Gleichung gerechnet:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}, \quad t_1 = 16 \cdot 0^h.$$

t	*a—x*	*k*
16·0	17·8	—
111	17·55	0·000065
333	17·35	0·000038
452	17·07	0·000042
501	17·05	0·000039

Es kann also diese Verseifungsgeschwindigkeit neben der Veresterungsgeschwindigkeit selbst bei Alkohol mit 7·4% Wasser noch vernachlässigt werden, wie dies ja auch meine mit solchem Alkohol ausgeführten Versuche zeigen, wo sich kein Sinken der Konstanten bemerken ließ.[1]

Es blieb somit nur mehr die Änderung des Mediums als Störung übrig. Demgemäß mußte der Gang der Konstanten um so ausgeprägter werden, je größer die Konzentration der

---

[1] Berechnet man aus den *k* den Mittelwert, so erhält man

$$k = 0\ 0000405.$$

Da nun die Konstante für die Veresterungsgeschwindigkeit für einen Wassergehalt von 3·33 und einen Salzsäuregehalt von 0·7065 Molen im Liter nach der später mitzuteilenden Gleichung 0·001439 = k' beträgt, so wird — Wasser und Alkoholkonzentration als konstant angenommen — im Gleichgewichtszustand folgende Beziehung herrschen müssen:

$$\frac{\text{Konzentration des Esters}}{\text{Konzentration der Benzoesäure}} = \frac{k'}{k} = \frac{0 \cdot 001439}{0 \cdot 0000405} = 35 \cdot 54.$$

Im Gleichgewicht werden also 97·26% Ester und 2·74% Benzoesäure vorhanden sein müssen.

Digitized by Google

Benzoesäure war; denn in diesem Falle geht die Änderung des Wassergehaltes des Mediums weiter.

Dies ist auch der Grund, warum bei meinen Versuchen, wo Benzoesäurekonzentrationen bis 0·7 angewendet wurden, der Gang der Konstanten weit ausgeprägter war als bei den von Goldschmidt mitgeteilten, die sich auf Benzoesäurekonzentrationen von zirka 0·2 beziehen. Ebenso erklärt sich das Fehlen des Ganges bei Versuchen mit stark wasserhaltigem Alkohol.

Der Einfluß des gebildeten Wassers muß auch bewirken, daß in annähernd absolutem Alkohol der Mittelwert der Konstanten einer Versuchsserie um so kleiner ausfällt, je größer die Benzoesäurekonzentration ist. Bei Versuchen mit kleiner Benzoesäurekonzentration mußte der absteigende Gang der Konstanten zurücktreten und größere k-Werte erhalten werden. Das hat auch der Versuch ergeben.

Um nun den Einfluß des Wassers auf den Reaktionsverlauf darstellen zu können, waren möglichst genaue Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei gut festgestellten Wassergehalten erforderlich.

3. Versuche mit absolutem Alkohol.

Diese Versuche wurden mit kleinen Benzoesäurekonzentrationen ausgeführt. In diesem Fall ändert sich der Wassergehalt während einer Versuchsserie nur wenig. Die Konstanten werden dann nur einen unbedeutenden Gang zeigen. Man wird daher ohne großen Fehler das Mittel aus den Einzelwerten nehmen können und diesen Mittelwert auf die gleich zu besprechende »mittlere Wasserkonzentration« beziehen dürfen.

Es hat sich ferner als notwendig erwiesen, für diese Versuche eine unter Eiskühlung bereitete alkoholische Salzsäure zu verwenden. Mit einer ohne besondere Vorsicht bereiteten alkoholischen Salzsäure erhält man kleinere Werte der Konstanten, namentlich bei Versuchen mit großer HCl-Konzentration. Der Grund für diese Erscheinung ist, wie später dargelegt werden wird, der Wassergehalt einer solchen ohne Kühlung dargestellten alkoholischen Chlorwasserstoffsäure.

Digitized by Google

In den Rubriken der im folgenden angeführten Tabellen ist die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie früher. Es sind noch angegeben: C die Konzentration der Salzsäure, gemessen in Kubikzentimeter Barytlauge, die für zirka 5 cm^3 Mischung erforderlich waren; ferner die Dichte des verwendeten Alkohols $\left(d\frac{25°}{4°}\right)$, die daraus berechnete, bis auf mindestens 0·005 unsichere Anfangskonzentration des Wassers (w_0) in Molen im Liter, ferner die mittlere Wasserkonzentration (w_m). Letztere wurde in folgender Weise berechnet: Die aus der Beobachtung zur Zeit t berechnete Konstante bezieht sich auf einen Wassergehalt, der von w_0 bis w_0+x zugenommen hat (x in Molen ausgedrückt). Sind die Benzoesäurekonzentration und daher auch die x klein, so darf man diesen Wert der Konstante auf den Wassergehalt $w_0+\frac{x}{2}$ beziehen. Der Mittelwert der k einer Versuchsreihe darf dann auf die in gleicher Weise gebildeten Mittelwerte der $w_0+\frac{x}{2}$ bezogen werden; letztere Größe ist als w_m angegeben.

Die Mittelwerte der k wurden nun unter Berücksichtigung des Gewichtes p einer jeden Einzelbestimmung gefunden. Dieses p ist proportional $t^2(a-x)^2$,* denn es ist der Fehler bei der Bestimmung des k, $\delta k = \frac{1}{t(a-x)}\delta x$ — die Zeitbestimmung als fehlerfrei angenommen — und die Fehler des x, die dx können im ganzen Verlauf eines Versuches als gleich groß angenommen werden.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$c = 0·7714$; $A = 0·05196$;

C[1] $= 110·35\ cm^3$; a[1] $= 7·43\ cm^3$;

$d\frac{25°}{4°} = 0·78538$; $w_0 = 0·022$; $w_m = 0·037$.

* Vergl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 9. Aufl., p. 3ff.

1 Verbrauch für 14·993 cm^3 Mischung.

Digitized by Google

t	$a-x$	k	k/c
3·90	4·93	0·0457	0·0593
5·72	4·20	0·0434	0·0563
9·00	3·20	0·0407	0·0527
10·95	2·90	0·0373	0·0490
24·95	0·80	0·0388	0·0503
	Mittelwerte....	0·0407	0·0527

Nr. 2.

$c = 0\cdot3098$; $A = 0\cdot05196$;

$C^1 = 44\cdot33\ cm^3$; $a^1 = 7\cdot43\ cm^3$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot037$.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	7·39	—	—
6·15	5·82	0·0173	0·0558
21·55	3·02	0·0182	0·0586
23·65	2·87	0·0175	0·0564
30·55	2·22	0·0172	0·0555
	Mittelwerte....	0·01756	0·05665

Nr. 3.

$c = 0\cdot1546$; $A = 0\cdot05187$;

$C^1 = 22\cdot12\ cm^3$; $a^1 = 7\cdot42\ cm^3$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot036$.

t	$a-x$	k	k/c
7·25	6·41	0·00876	0·0567
24·75	4·43	0·00905	0·0585
28·75	4·02	0·00926	0·0599
48·30	2·68	0·00914	0·0591
51·27	2·48	0·00928	0·0600
	Mittelwerte....	0·00917	0·0593

[1] Verbrauch für 14·993 cm^3 Mischung.

Digitized by Google

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 7768$; $A = 0 \cdot 06665$;

$C = 36 \cdot 02\, cm^3$; $a = 3 \cdot 09\, cm^3$;

$d\frac{25°}{4°} = \begin{cases} 0 \cdot 78540 \\ 0 \cdot 78534 \end{cases}$; $w_0 = 0 \cdot 022$; $w_m = 0 \cdot 038$.

t	$a-x$	k	k/c
0·32	2·96	—	—
2·75	2·33	0·0446	0·0574
4·9	1·93	0·0417	0·0537
7·02	1·54	0·0431	0·0555
8·20	1·39	0·0423	0·0545
21·75	0·29	0·0473	0·0608
	Mittelwerte....	0·0439	0·0554

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 6923$; $A = 0 \cdot 06863$;

$C = 32 \cdot 10\, cm^3$; $a = 3 \cdot 18\, cm^3$;

Alkohol wie bei Nr. 4; $w_m = 0 \cdot 039$.

t	$a-x$	k	k/c
0·25	3·03	—	—
2 05	2·62	0·0412	0·0595
3·40	2·35	0·0387	0·0560
6·30	1·82	0·0385	0·0557
6·45	1·82	0·0376	0·0544
20·85	0·55	0·0366	0·0528
25·65	0·40	0·0355	0·0512
	Mittelwerte....	0·0379	0·0547

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 2785$; $A = 0 \cdot 06866$;

C[1] $= 39 \cdot 85\, cm^3$; a[1] $= 9 \cdot 82\, cm^3$;

Alkohol wie bei Nr. 4; $w_m = 0 \cdot 043$.

[1] Verbrauch für 14·993 cm^3 Mischung.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	9·78	—	—
4·05	8·40	0·0165	0·0592
19·15	4·85	0·0160	0·0574
21·35	4·69	0·0150	0·0538
27·4	3·78	0·0151	0·0542
44·45	2·08	0·0152	0·0546
	Mittelwérte....	0·01539	0·05525

Nr. 7.

$c = 0·1353;$ $A = 0·06863;$

$C = 6·27\ cm^3;$ $a = 3·18\ cm^3;$

Alkohol wie bei Nr. 4; $w_m = 0·040.$

t	$a-x$	k	k/c
0·3	3·26	—	—
19·15	2·22	0·00818	0·0605
26·5	1·97	0·00786	0·0581
27·15	1·97	0·00767	0·0567
44·0	1·46	0·00769	0·0569
44·5	1·48	0·00747	0·0553
67·9	1·05	0·00709	0·0525
	Mittelwerte....	0·00754	0·00558

Nr. 8.

$c = 0·6674;$ $A = 0·0741;$

$C = 30·94\ cm^3;$ $a = 3·435\ cm^3;$

$d\frac{25°}{4°} = 0·78554;$ $w_0 = 0·044;$ $w_m = 0·067.$

t	t_1	$a-x$	k	k_1	k/c	k_1/c
0·2	0	3·30	—	—	—	—
4·15	3·95	2·38	0·0384	0·0359	0·0575	0·0538
7·5	7·3	1·87	0·0353	0·0338	0·0528	0·0506
8·2	8·0	1·81	0·0339	0·0326	0·0508	0·0488
8·4	8·2	1·78	0·0340	0·0327	0·0509	0·0490
23·6	23·4	0·54	0·0340	0·0336	0·0510	0·0503
23·7	23·5	0·51	0·0349	0·0345	0·0524	0·0515
23·8	23·6	0·58	0·0324	0·0320	0·0485	0·0478
		Mittelwerte....	0·03443	0·03338	0·0516	0·0500

Digitized by Google

Nr. 9.

$c = 0\cdot 2034;$ $A = 0\cdot 0796;$

$C = 9\cdot 44\ cm^3;$ $a = 3\cdot 69\ cm^3;$

Alkohol wie bei Nr. 8; $w_m = 0\cdot 065.$

t	*a—x*	*k*	*k/c*
0·2	3·66	—	—
17·7	2·38	0·01075	0·0529
17·85	2·31	0·01140	0·0560
23·7	2·13	0·01008	0·0495
23·8	2·06	0·01064	0·0522
41·1	1·38	0·01040	0·0511
42·25	1·39	0·01028	0·0505
41·4	1·36	0·01047	0·0514
	Mittelwerte....	0·01051	0·0516

Nr. 10.

$c = 0\cdot 3557;$ $A = 0\cdot 1281;$

$C = 17\cdot 49\ cm^3;$ $a = 6\cdot 30\ cm^3;$

$d\frac{25\cdot 03°}{4°} = 0\cdot 78544;$ $w_0 = 0\cdot 035;$ $w_m = 0\cdot 072.$

t	*a—x*	*k*	*k/c*
0·15	6·28	—	—
2·25	5·68	0·01991	0·0555
8·65	4·22	0·02009	0·0565
8·75	4·29	0·01904	0·0535
22·95	2·46	0·01779	0·0500
23·25	2·38	0·01816	0·0511
25·8	2·17	0·01793	0·0504
	Mittelwerte....	0·01826	0·05135

Die Zahlen bilden eine Bestätigung der schon von Goldschmidt erwähnten Proportionalität zwischen HCl-Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit. Ordnet man die Versuche mit dem mittleren Wassergehalte 0·036 bis 0·043 nach steigender HCl-Konzentration, so erhält man:

c	$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	$w_m \cdot 10^3$
0·135	558	40
0·155	593	36
0·279	553	43
0·310	567	37
0·692	547	39
0·771	527	37
0·777	554	38

Die Werte von k/c schwanken unregelmäßig um den Mittelwert 0·0557. Selbst die Abweichungen der äußersten Werte (0·0593 und 0·0527) übersteigen nicht die möglichen Versuchsfehler.

4. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Um mit den mittleren Wasserkonzentrationen rechnen zu können, wurde auch hier mit kleinen Benzoesäurekonzentrationen gearbeitet. Die alkoholische Salzsäure wurde bei den mit einem Stern bezeichneten Versuchen mit Eiskühlung, bei den anderen ohne Kühlung hergestellt. Dabei verwendete ich absoluten Alkohol von bekannter Dichte — in der Regel solchen von zirka 99·9 Gewichtsprozenten — und mit dem gleichen Alkohol hergestellte Benzoe- und Salzsäurelösungen, die ich in eines der besprochenen Reaktionskölbchen fließen ließ, das bereits eine gewogene Wassermenge enthielt.

Im allgemeinen zeigen die Konstanten der einzelnen Versuchsreihen keinen Gang, wie es auch zu erwarten war. Hie und da bemerkt man aber doch ein Sinken. Es dürfte dies daher rühren, daß die 5 bis 15 cm^3 Lösung, die sich gegen Ende der Versuche noch in den 40 bis 80 cm^3 fassenden Kölbchen befanden, bei der langen Versuchsdauer — oft viele hundert Stunden — etwas Alkohol abdampften, so etwas konzentrierter wurden, weshalb bei der Titration zu viel Barytlauge verbraucht und daraus ein zu großes $a-x$ und ein zu kleines k berechnet wurde.[1] Deshalb wurde bei den Versuchen Nr. 9 und

[1] Man kann sich durch Rechnung leicht überzeugen, daß der Fehler wirklich in dieser Richtung liegt und die durch Erhöhung der Konzentration des

Digitized by Google

Nr. 10 der folgenden Tabelle VIII neben dem nach der früher besprochenen Weise gebildeten Mittelwert auch noch das arithmetische Mittel angegeben und letzteres dann der später zu besprechenden Rechnung zu Grunde gelegt, denn sonst würde bei diesen Versuchen, die nur ungefähr bis zur Hälfte durchgeführt wurden, gerade die letzte Bestimmung das größte Gewicht haben, was mit Rücksicht auf die erwähnte Unsicherheit unzulässig wäre.[1] Übrigens ist, wie man sieht, der Unterschied zwischen den auf die eine oder die andere Art berechneten Mittelwerten nicht groß.

Zunächst wurden folgende Versuchsserien angestellt.

Tabelle VIII.

Nr. 1.

$c = 0\cdot4055$; $A = 0\cdot1280$;
$C = 17\cdot16$; $a = 5\cdot41_5$;
$w_0 = 0\cdot160$; $w_m = 0\cdot205$.

t	$a-x$	k	k/c
0·15	5·36	—	—
2·62	4·93	0·0156	0·0384
17·3	2·96	0·0152	0·0374
19·65	2·71	0·0153	0·0377
39·62	1·34	0·0153	0·0377
40·45	1·44	0·0142	0·0351
64·85	0·72	0·0135	0·0333
67·65	0·68	0·0133	0·0329
	Mittelwerte....	0·01448	0·0357

Katalysators tatsächlich eintretende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit daneben gar nicht in Betracht kommt. Führt man die Rechnung für die letzte Bestimmung von Nr. 10 der Tabelle VIII durch unter der Annahme, daß bis dahin die Lösung um $^1/_2$% konzentrierter geworden ist, so würde man erhalten $a-x = 6\cdot55$; $k = 0\cdot000481$, während $k = 0\cdot000435$ gefunden wurde, also um zirka 10% zu wenig; dagegen beträgt die durch Erhöhung der mittleren HCl-Konzentration bewirkte Vergößerung der Geschwindigkeitskonstante nur zirka $^1/_4$%. Man vergleiche auch die kleine Zunahme des Titers bei dem Versuche der Tabelle IV.

[1] Ein geringes Absinken bei langer Versuchsdauer kann auch bewirkt werden durch Anziehen von Feuchtigkeit. Vergl. Anmerkung 1, p. 343.

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6470$; $A = 0 \cdot 1255$;
$C = 64 \cdot 60$; $a = 12 \cdot 53$;
$w_0 = 0 \cdot 268$; $w_m = 0 \cdot 312$.

t	$a-x$	k	k/c
17·33	5·40	0·0211	0·0326
20·9	4·42	0·0217	0·0335
23·0	3·93	0·0219	0·0339
40·35	1·93	0·0201	0·0311
45·25	1·18	0·0227	0·0351
64·0	0·80	0·0187	0·0289
Mittelwerte....		0·0212	0·0338

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 6890$; $A = 0 \cdot 1064$;
$C = 29 \cdot 15$; $a = 4 \cdot 50$;
$w_0 = 0 \cdot 368$; $w_m = 0 \cdot 403$.

t	$a-x$	k	k/c
0·15	4·45	—	—
2·95	3·88	0·0222	0·0321
8·3	3·05	0·0203	0·0295
22·95	1·55	0·0202	0·0293
24·92	1·42	0·0201	0·0292
45·55	0·58	0·0195	0·0284
46·35	0·53	0·0200	0·0291
73·6	0·16	0·0197	0·0286
Mittelwerte....		0·0202	0·0293

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 6400$; $A = 0 \cdot 1160$;
$C = 63 \cdot 95$; $a = 11 \cdot 58$;
$w_0 = 0 \cdot 606$; $w_m = 0 \cdot 644$.

t	$a-x$	k	k/c
17·9	6·85	0·0127	0·0199
23·25	5·88	0·0126	0·0198

Digitized by Google

t	$a-x$	k	k/c
40·9	3·60	0·0124	0·0194
64·2	2·27	0·0110	0·0172
69·55	1·85	0·0115	0·0179
	Mittelwerte....	0·0122	0·0190

Nr. 5.

$c = 0·5160$; $A = 0·0914$;
$C = 51·51$; $a = 9·12$;
$w_0 = 1·004$; $w_m = 1·035$.

t	$a-x$	k	k/c
21·25	7·1	0·00513	0·00993
45·2	5·4	0·00505	0·00978
65·65	4·4	0·00484	0·00938
69·45	4·1	0·00500	0·00969
112·6	2·68	0·00473	0·00916
135·1	2·23	0·00453	0·00878
161·0	1·47	0·00493	0·00955
	Mittelwerte....	0·004835	0·00937

Nr. 6.

$c = 0·5355$; $A = 0·0950$;
$C = 53·47$; $a = 9·48$;
$w_0 = 1·32$; $w_m = 1·35$.

t	$a-x$	k	k/c
21·05	7·90	0·00376	0·00702
69·15	5·26	0·00370	0·00691
92·45	4·34	0·00367	0·00685
123·35	3·48	0·00356	0·00664
171·25	2·33	0·00356	0·00665
238·6	1·30	0·00362	0·00675
	Mittelwerte....	0·00363	0·00678

Digitized by Google

Nr. 7.

$c = 0 \cdot 6082$; $A = 0 \cdot 1062$;
$C = 60 \cdot 70$; $a = 10 \cdot 60$;
$w_0 = 2 \cdot 11$; $w_m = 2 \cdot 14$.

t	$a-x$	k	k/c
16·35	9·85	0·00198	0·00325
44·85	8·40	0·00226	0·00372
111·55	6·15	0·00212	0·00349
113·3	6·08	0·00213	0·00352
162·7	4·87	0·00208	0·00342
213·9	4·17	0·00190	0·00312
Mittelwerte....		0·00206	0·00338

Nr. 8.

$c = 0 \cdot 5355$; $A = 0 \cdot 1015$;
$C = 53 \cdot 47$; $a = 10 \cdot 13$;
$w_0 = 2 \cdot 48$; $w_m = 2 \cdot 50$.

t	$a-x$	k	k/c
69·8	7·98	0·00148	0·00277
123·6	6·68	0·00146	0·00273
238·5	4·74	0·00138	0·00258
261·9	4·35	0·00140	0·00262
Mittelwerte....		0·00140	0·00262

Nr. 9.

$c = 0 \cdot 663$; $A = 0 \cdot 1356$;
$C = 66 \cdot 2$; $a = 13 \cdot 54$;
$w_0 = 3 \cdot 73$; $w_m = 3 \cdot 75$.

t	$a-x$	k	k/c
64·2	11·70	0·000988	0·00149
111·6	10·60	0·000952	0·00144
117·7	10·25	0·001027	0·00154
208·8	8·25	0·001032	0·00155
329·8	6·55	0·000956	0·00144
Mittelwerte		0·000987	0·00149
Arithmetisches Mittel ..		0·000988	0·00149

Digitized by Google

Nr. 10.

$c = 0{\cdot}6628$; $A = 0{\cdot}1169$;
$C = 66{\cdot}19$; $a = 11{\cdot}67$;
$w_0 = 5{\cdot}98$; $w_m = 6\ 00$.

t	$a-x$	k	k/c
18·2	11·36	0·000478	0·000721
160·3	9·56	0·000542	0·000817
208·3	9·41	0·000449	0·000678
328·3	8·01	0·000501	0·000756
521·5	6·92	0·000435	0·000657
Mittelwerte		0·000462	0·000697
Arithmetisches Mittel...		0·000481	0·000726

Bei dem Versuche, nunmehr die Abhängigkeit der Konstante vom Wassergehalte durch eine Formel auszudrücken, entstand der Verdacht, daß bei wasserhaltigem Alkohol die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional der Salzsäurekonzentration ist. Es wurden daher erst Versuchsreihen angestellt, in denen bei ungefähr gleichem H_2O-Gehalt die HCl-Konzentration variiert wurde.

Tabelle IX.

99·46prozentiger Alkohol, $w_0 = 0{\cdot}238$.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}2202$; $A = 0{\cdot}0890$;
$C = 10{\cdot}22$; $a = 4{\cdot}13$; $w_m = 0{\cdot}262$.

t	$a-x$	k	k/c
17·35	3·18	0·00656	0·0298
24·55	2·86	0·00650	0·0295
40·2	2·34	0·00614	0·0279
89·5	1·35	0·00543	0·0247
114·3	1·00	0·00539	0·0245
Mittelwerte....		0·00587	0·0266

Digitized by Google

Nr. 2*.

$c = 0 \cdot 2165$; $A = 0 \cdot 0897$;
$C = 10 \cdot 04$; $a = 4 \cdot 16$; $w_m = 0 \cdot 260$.

t	$a-x$	k	k/c
16·4	3·30	0·00612	0·0283
23·15	2·95	0·00645	0·0298
23·85	2·92	0·00645	0·0298
39·0	2·47	0·00581	0·0268
88·0	1·29	0·00578	0·0267
	Mittelwerte....	0·00600	0·0277

Nr. 3*.

$c = 0 \cdot 4183$; $A = 0 \cdot 0738$;
$C = 19 \cdot 40$; $a = 3 \cdot 42$; $w_m = 0 \cdot 260$.

t	$a-x$	k	k/c
13·5	2·10	0·0157	0·0376
14·75	2·03	0·0154	0·0368
16·75	1·91	0·0151	0·0362
22·5	1·60	0·0147	0·0351
39·0	1·01	0·0136	0·0325
43·1	0·85	0·0140	0·0336
	Mittelwerte....	0·0145	0·0347

Nr. 4*.

$c = 0 \cdot 9072$; $A = 0 \cdot 09122$;
$C = 42 \cdot 06$; $a = 4 \cdot 23$; $w_m = 0 \cdot 270$.

t	$a-x$	k	k/c
2·2	3·51	0·0368	0·0406
2·85	3·39	0·0337	0·0372
17·4	1·06	0·0345	0·0381
18·55	0·98	0·0342	0·0377
20·3	0·94	0·0322	0·0355
	Mittelwerte....	0·0339	0·0374

Digitized by Google

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 8898$; $A = 0 \cdot 0863$;

$C = 41 \cdot 25$; $a = 4 \cdot 00$; $w_m = 0 \cdot 271$.

t	$a-x$	k	k/c
15·85	1·20	0·0330	0·0371
18·1	0·90	0·0358	0·0402
20·65	0·87	0·0321	0·0361
23·2	0·60	0·0355	0·0399
	Mittelwerte	0·0341	0·0383

Tabelle X.

$w_0 = 0 \cdot 452$ bis $0 \cdot 470$, entsprechend $98 \cdot 9\%$ Alkohol (Gewicht).

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 1502$; $A = 0 \cdot 1421$;

$C = 6 \cdot 96$; $a = 6 \cdot 59$; $w_m = 0 \cdot 490$.

t	$a-x$	k	k/c
23·1	5·89	0·00211	0·0141
44·1	5·36	0·00203	0·01355
93·3	4·43	0·00185	0·0123
100·7	4·26	0·00188	0·0125
	Mittelwerte	0·00190	0·01255

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3083$; $A = 0 \cdot 1461$;

$C = 14 \cdot 30$; $a = 6 \cdot 78$; $w_m = 0 \cdot 493$.

t	$a-x$	k	k/c
20·75	5·15	0·00576	0·0187
23·85	4·95	0·00573	0·0186
29·05	4·61	0·00577	0·0187
44·2	3·89	0·00546	0·0177
69·25	2·91	0·00530	0·0172
75·3	2·78	0·00514	0·0167
	Mittelwerte	0·00543	0·0176

Digitized by Google

Nr. 3.

$c = 0\cdot7684;\quad A = 0\cdot1434;$

$C = 35\cdot63;\quad a = 6\cdot65;\quad w_m = 0\cdot505.$

t	t_1	$a-x$	k	k_1	k/c	k_1/c
0·95	0	6·22	—	—	—	—
4·07	3·12	5·36	0·0232	0·0207	0·0302	0·0269
6·66	5·71	4 77	0·0217	0·0204	0·0282	0·0265
21·4	20·45	2·41	0·0206	0·0201	0·0268	0·0262
22·8	21·85	2·24	0·0207	0·0203	0·0270	0·0264
25·45	24·50	2·09	0·0198	0·0193	0·0257	0·0252
	Mittelwerte....		0·0206	0·0200	0·0268	0·0261

Nr. 4.

$c = 1\cdot044;\quad A = 0\cdot1363;$

$C = 48\cdot39;\quad a = 6\cdot32;\quad w_m = 0\cdot500.$

t	$a-x$	k	k/c
5·4	4·01	0·0366	0·0351
7·4	3·56	0·0337	0·0323
20·65	1·37	0·0322	0·0308
22·95	1·12	0·0327	0·0314
24·2	1·00	0·0331	0·0317
25·55	0·96	0·0321	0·0307
	Mittelwerte....	0·0332	0·0318

Tabelle XI.

$w_m = 1\cdot15$, entsprechend 97·38prozentigem Alkohol (Gewicht).

Nr. 1.

$c = 0\cdot1503;\quad A = 0\cdot1038;$

$C = 6\cdot97;\quad a = 4\cdot81_5.$

t	t_1	$a-x$	k	$k_1 . 10^6$	$k/c . 10^5$	$k_1/c . 10^5$
0·35	0	4·77	—	—	—	—
43·65	43·30	4·47	0·000735	651	489	433
70·60	70·25	4·27	0·000737	687	490	457

Digitized by Google

t	t_1	$a-x$	k	$k_1.10^6$	$k/c.10^5$	$k_1/c.10^5$
137·2	136·8	3·89	0·000674	647	449	431
210·3	209·9	3·41	0·000712	694	474	462
257·6	257·2	3·18	0·000699	685	465	456
335·4	335·0	2·83	0·000686	677	457	450
383·4	383	2·65	0·000681	667	453	443
429·8[1]	429·4	2·45	0·000682	674	454	448
	Mittelwerte....		0·000690	670	459	446

Nr. 2.

$c = 0·3095$; $A = 0·1038$;
$C = 14·35$; $a = 4·81_5$.

t	$a-x$	k	k/c
0·4	4·72	—	—
25·0	4·30	0·00196	0·00633
65·15	3·55	0·00203	0·00656
72·2	3·47	0·00197	0·00637
89·9	3·23	0·00193	0·00623
136·8	2·68	0·00186	0·00601
144·2	2·55	0·00191	0·00618
186·6	2·15	0·00187	0·00603
206·2	2·00	0·00185	0·00598
Mittelwerte		0·00192	0·00620

Nr. 3.

$c = 0·7707$; $A = 0·1038$;
$C = 35·73$; $a = 4·81_5$.

t	$a-x$	k	k/c
0·23	4·73	—	—
19·6	3·28	0·00850	0·01105
22·6	3·17	0·00803	0·01042
26·53	2·92	0·00819	0·01062

[1] Cl-Bestimmung in 10 cm^3 Mischung: Verbrauch 14·11 cm^3 $AgNO_3$ = 14·09 cm^3 $Ba(OH)_2$ (ber. 13·94).

Digitized by Google

t	$a-x$	k	k/c
42·83	2·03	0·00876	0·01137
43·82	1·99	0·00875	0·01136
45·83	1·97	0·00846	0·01098
65·83	1·42	0·00805	0·01043
70·6	1·35	0·00782	0·01015
	Mittelwerte	0·00832	0·01080

Tabelle XII.

$w_m = 2 \cdot 25$, entsprechend 94·96 prozentigem Alkohol (Gewicht).

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 1503$; $A = 0 \cdot 1030$;
$C = 6 \cdot 97$; $a = 4 \cdot 78$.

t	$a-x$	k	k/c
63·0	4·58	0·000293	0·00195
157·9	4·35	0·000259	0·00173
255·5	4·10	0·000261	0·001735
381·5	3·81	0·000258	0·00173
544·0	3·60	0·000226	0·00150
	Mittelwerte	0·000245	0·00163

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3095$; $A = 0 \cdot 1020$;
$C = 14 \cdot 35$; $a = 4 \cdot 73$.

t	$a-x$	k	k/c
40·75	4·39	0·000796	0·00257
87·35	4·13	0·000674	0·00218
157·4	3·67	0·000700	0·00226
254·9	3·20	0·000666	0·00215
380·5	2·65	0·000662	0·00214
423·5	2·50	0·000654	0·00211
	Mittelwerte	0·000668	0·00216

Digitized by Google

Nr. 3.

$c = 0\cdot7472; \quad A = 0\cdot1212;$
$C = 34\cdot64; \quad a = 5\cdot62.$

t	$a-x$	k	k/c
23·4	4·86	0·00270	0·00361
50·3	3·98	0·00298	0·00399
71·0	3·56	0·00279	0·00374
98·4	2·98	0·00280	0·00375
165·7	1·76	0·00304	0·00407
	Mittelwerte....	0·00289	0·00387

Die Zahlen zeigen deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstante stärker anwächst als die HCl-Konzentration, wie folgende Zusammenstellung erkennen läßt:[1]

$w_m = 0\cdot260$ bis $0\cdot272$:

c........	0·217	0·220	0·418	0·890	0·907
$k/c.10^4$ ..	277	266	347	383	374

$w_m = 0\cdot490$ bis $0\cdot505$:

c........	0·150	0·308	0·768	1·044
$k/c.10^4$ ..	125·5	176	268	332

$w_m = 1\cdot15$:

c........	0·150	0·310	0·771
$k/c.10^4$ ..	45·9	62·0	108·0

$w_m = 2\cdot25$:

c........	0·150	0·310	0·747
$k/c.10^4$ ..	16·3	21·6	38·7

[1] Auffallend erscheint die Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Salzsäuremenge. Auch die Annahme, daß nur der dissoziierte oder nichtdissoziierte Anteil der letzteren wirksam ist, führt nicht zum Ziel. Denn im ersteren Falle wäre eine Abweichung nur in dem Sinne denkbar, daß man bei großer HCl-Menge relativ zu kleine k bekommt, im letzteren Falle wäre wohl bei größerer HCl-Konzentration eine relativ zu große Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, allein diese Abweichung müßte auch in absolutem Alkohol, und zwar wahrscheinlich stärker als bei wasserhaltigem auftreten, während sie in Wirklichkeit bei absolutem Alkohol überhaupt nicht merklich vorhanden ist.

Digitized by Google

5. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die unerwartet verwickelte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der HCl-Konzentration macht die Formulierung der Abhängigkeit vom Wassergehalt etwas schwierig. Jedenfalls war es wünschenswert, die Form so zu wählen, daß die Geschwindigkeitsgleichung auch dann integrabel bleibt, wenn man das w innerhalb einer Versuchsreihe nicht als konstant betrachten darf. Als eine geeignete Form erwies sich

$$\frac{1}{k} = A + \frac{A_1}{c} + \left(B + \frac{B_1}{c} + \frac{B_2}{c^2} + \frac{B_3}{c^3}\right) w + \left(C + \frac{C_1}{c} + \frac{C_2}{c^2} \frac{C_3}{c^3}\right) w^2 .$$[1]

Die Konstanten dieser Formel sind verhältnismäßig leicht zu ermitteln, wenn die Versuche so angeordnet sind, daß verschiedene Wassergehalte bei gleicher HCl-Konzentration untersucht werden. Gleichheit der letzteren ist experimentell leicht herstellbar. Meine Versuche sind größtenteils nicht in dieser Weise angestellt, da der Zusammenhang zwischen HCl-Konzentration und Geschwindigkeitskonstante in weingeistigen Lösungen noch nicht bekannt war. Daher führte ich die Rechnung in folgender Weise:

Aus den Konstanten der Tabellen IX und X wurden mit Hilfe der aus Tabelle VIII hervorgehenden Abhängigkeit vom Wassergehalte die Konstanten für $w = 0 \cdot 263$ und $w = 0 \cdot 50$ geschätzt. Die Konstanten der Tabellen XI und XII bedurften einer solchen Korrektur nicht, da hier die Wassergehalte innerhalb der Versuchsfehler als gleich angesehen werden konnten. Dann wurde die Abhängigkeit der Konstante von der HCl-Konzentration für die vier Wassergehalte

$$w = 0 \cdot 263, \quad 0 \cdot 50, \quad 1 \cdot 15, \quad 2 \cdot 25$$

durch Interpolationsformeln ausgedrückt. Für die Wassergehalte von $w = 1 \cdot 15$ an konnte die Formel

---

[1] Die Form dieser Gleichung verdanke ich Herrn Prof. Wegscheider.

Digitized by Google

$$k = \gamma[c-\alpha(100-c)+\beta(100-c)^2]$$

benützt werden, in der die Konstanten α und β vom Wassergehalt unabhängig waren und sein Einfluß sich nur durch die Verschiedenheit des γ ausdrückte.

Nun war es möglich, die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten auf die c-Werte 0·1503, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0·858, 1 umzurechnen. Für die oben erwähnten vier Wassergehalte ergaben sich die k-Werte direkt aus den Interpolationsformeln. Für andere Wassergehalte über 1·15 konnte aus den Versuchsdaten das γ berechnet und dann die Reduktion auf eines der obigen c vorgenommen werden. Für Versuche der Tabelle VIII mit Wassergehalten unter 1·15 Molen wurden die in Frage stehenden k durch passende Interpolation gebildet aus den beiden Werten, die unter Benützung sowohl der für den nächst wasserreicheren als auch der für den nächst wasserärmeren Alkohol geltenden Gleichung bestimmt worden waren.

Die Abhängigkeit der so reduzierten Versuchswerte vom Wassergehalte ließ sich durch folgende Gleichungen darstellen.

Für 0·1503 n. HCl.... $\frac{1}{k} = 93\cdot15+650\cdot2\,w+465\cdot8\,w^2$.

» $\frac{1}{3}$ n. HCl....... $\frac{1}{k} = 47\cdot51+145\cdot5\,w+188\cdot4\,w^2$.

» $\frac{2}{3}$ n. HCl....... $\frac{1}{k} = 25\cdot44+48\cdot54\,w+53\cdot65\,w^2$.

» 0·858 n. HCl.... $\frac{1}{k} = 21\cdot09+23\cdot84\,w+39\cdot99\,w^2$.

» 1 n. HCl........ $\frac{1}{k} = 17\cdot81+20\cdot83\,w+26\cdot85\,w^2$.[1]

Aus den Konstanten dieser Gleichungen wurden endlich die Konstanten der allgemeinen Gleichung abgeleitet (k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen).

[1] Alle diese Gleichungen wurden aus den Versuchsdaten nach der Methode kleinster Quadrate nach dem Gauss'schen Rechenverfahren berechnet. Vergl. Kohlrausch, Praktische Physik, 9. Aufl., p. 19.

Digitized by Google

Man erhält so die Formel:

$$\frac{1}{k} = 5\cdot78 + \frac{13\cdot24}{c} +$$

$$+\left(-35\cdot36 + \frac{59\cdot26}{c} - \frac{4\cdot778}{c^2} + \frac{1\cdot707}{c^3}\right)w +$$

$$+\left(16\cdot98 - \frac{24\cdot80}{c} + \frac{38\cdot35}{c^2} - \frac{3\cdot679}{c^3}\right)w^2.$$

Sie gilt jedenfalls für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot02$ und $2\cdot25$ sowie für HCl-Gehalte von $0\cdot15$ bis mindestens $0\cdot8$, wahrscheinlich bis normal, ferner für $^2/_3$ n. HCl, auch noch bis $w = 6$. Bei größerem Wassergehalte sind Extrapolationen für kleinere HCl-Konzentrationen unzulässig, da die Formel für kleine c negative k gibt.

Inwieweit die Formel die Versuche darstellt, ergibt sich aus folgendem.

Es werde zunächst angenommen, daß t, c, w_m, a fehlerfrei bestimmt sind und daß der gefundene Mittelwert der Konstanten die betreffende Versuchsreihe fehlerfrei darstellt. Dann sind Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten k zulässig, die bei der Rückrechnung der $(a-x)$ zu innerhalb der Versuchsfehler liegenden Unterschieden führen. Die $a-x$ sind Differenzen zweier Titrationen, deren Unsicherheit wegen der Gegenwart von Alkohol und Kohlendioxyd sowie wegen des Verbrauches von bis 115 cm^3 Titerlösung mindestens $0\cdot1$ cm^3 betragen kann. Dazu kommt noch der Fehler beim Abpipettieren der zu titrierenden Proben, der bei einem Fehler im Volum von $0\cdot1\%$ ebenfalls bis zu $0\cdot12$ cm^3 entspricht. Hiernach können die gefundenen $a-x$ jedenfalls mit einem Fehler von $0\cdot25$ cm^3 und in besonders ungünstigen Fällen auch noch mit einem größeren (etwa bis $0\cdot4$ cm^3) behaftet sein. Nun ergibt eine einfache Rechnung, daß

$$\frac{dk}{k} = -\frac{dx}{2\cdot3026\,a(1-\alpha)\log(1-\alpha)}$$

ist, wo $\alpha = \frac{x}{a}$ der veresterte Bruchteil der Benzoesäure ist.

Digitized by Google

Soll ein bestimmter Fehler von x nicht überschritten werden, so muß der prozentische Fehler von k — $\frac{100dk}{k}$ — um so kleiner sein, je kleiner der Faktor von dx ist. Dieser Faktor hat bei gegebenem a ein Minimum für $\alpha = 0\cdot632$. Wenn daher der Fehler von k für $\alpha = 0\cdot632$ die zulässigen Grenzen nicht überschreitet, so überschreitet er sie für die ganze Versuchsreihe nicht. Für $\alpha = 0\cdot632$ und $dx = 0\cdot25$ wird nun der zulässige prozentische Fehler von k:

$$\frac{100dk}{k} = \frac{67\cdot95}{a}.$$

In der folgenden Tabelle sind für die einzelnen Versuchsreihen die gefundenen Mittelwerte von k, die für das betreffende c und w_m berechneten k, der Fehler des berechneten k in Prozenten des gefundenen (f%) und endlich das Verhältnis (v) dieses Fehlers zu dem eben erörterten zulässigen prozentischen Fehler zusammengestellt.

Tabelle	Nr.	$w_m.10^2$	c	$k.10^4$ gef.	$k.10^4$ ber.	f%	v
VII	1	3·7	0·7714	407	410·2	—0·786	0·086
	2	3·7	0·3098	175·6	182·2	—3·76	0·412
	3	3·6	0·1546	91·7	87·72	+4·36	0·476
	4	3·8	0·7768	439	412·5	+6·04	0·274
	5	3·9	0·6923	379	373·7	+1·40	0·066
	6	4·3	0·2785	153·9	161·0	—4 61	0·667
	7	4·0	0·1353	75·4	72·2	+4·24	0·199
	8	6·7	0·6674	344·3	343·6	+0·20	0·010
	9	6·5	0·2034	105·1	105·4	—0·29	0·016
	10	7·2	0·3557	182·6	187·9	—2·90	0·269
VIII	1	20·5	0·4055	144·8	151·3	—4·48	0·357
	2	31·2	0·6470	212	209·7	+1·09	0·200
	3	40·3	0·6890	202	193·5	+4·21	0·266
	4	64·4	0·6400	122	119·0	+0·82	0·140
	5	103·5	0·5160	48·35	49·91	—3·23	0·434
	6	135	0·5355	36·3	36·87	—1·51	0·212

Digitized by Google

Tabelle	Nr.	$w_m . 10^2$	c	$k . 10^4$ gef.	$k . 10^4$ ber.	$f^0/_0$	v
VIII	7	214	0·6082	20·6	22·69	-10·15	1·58
	8	250	0·5355	14·0	14·14	—1·00	0·149
	9	475	0·663	9·87 / 9·88[1]	10·33	—4·66	0·929
	10	600	0·6628	4·62 / 4·81[1]	4·42	+4·33 / +8·11	0·744 / 1·39
IX	1	26·2	0·2202	58·7	59·8	—1·87	0·115
	2	26·0	0·2165	60·0	58·5	+2·50	0·153
	3	26·0	0·4183	145	152·6	—5·24	0·264
	4	27·0	0·9072	339	333·4	+1·65	0·103
	5	27·1	0·8898	341	327·6	—3·93	0·231
X	1	49·0	0·1502	19·0	18·98	+0·01	0·001
	2	49·3	0·3083	54·3	54·96	—1·71	0·171
	3	50·5	0·7684	206	190·4	+7·57	0·741
	4	50·0	1·044	332	292·4	+11·93	1·11
XI	1	115	0·1503	6·90	6·794	+1·54	0·109
	2	115	0·3095	19·20	18·89	+1·62	0·115
	3	115	0·7707	83·2	83·02	+0·22	0·015
XII	1	225	0·1503	2·45 / 2·59[1]	2·518	—2·78 / +2·78	0·195
	2	225	0·3095	6·68	6·68	±0	0
	3	225	0·7472	28·9	29·99	—1·09	0·312

Wie man sieht, tritt nur bei drei oder, wenn man bei VIII, Nr. 10, den Mittelwert nach der gleichen Art bildet wie bei den übrigen Versuchen, sogar nur bei zwei von 35 Versuchen eine Überschreitung des zulässigen prozentischen Fehlers auf ($v > 1$), nämlich außer bei dem bereits erwähnten bei VIII, Nr. 7, und bei X, Nr. 4. Hieraus geht hervor, daß die Formel jedenfalls im großen und ganzen die Versuche wiedergibt.

---

[1] Arithmetisches Mittel.

Digitized by Google

Die Fehler der berechneten k sind übrigens nicht identisch mit den Fehlern der Formel. Denn Fehler in der experimentellen Bestimmung von w_m und c bewirken auch bei streng richtiger Formel Fehler des berechneten k; in die Berechnung des k gef. geht wenigstens w_m nicht ein, während allerdings ein Fehler in c einen Fehler in $(a-x)$ gef. und daher auch in k gef. bewirkt. Die Fehler von c können k ber. im ungünstigsten Fall um $1^0/_0$, die von w_m noch etwas mehr beeinflussen.

Rechnet man mit Hilfe der aus der Formel folgenden k die Werte von $(a-x)$ zurück, so hängen die Fehler dieser $(a-x)$ ber. im wesentlichen von den Fehlern des k ber. ab, da die Fehler von a nur einen geringen und die möglichen Fehler von t keinen merklichen Einfluß haben. Indessen lassen sich die Fehler der $(a-x)$ nicht aus den früher erörterten Fehlern der k ableiten, da diese die $(a-x)$ bei verschieden weit vorgeschrittenem Umsatze verschieden stark beeinflussen und da ferner die gefundenen k der Einzelbeobachtungen von dem Mittelwerte der Versuchsreihe verschieden sind. Ich gebe daher auch einige Rückrechnungen der $(a-x)$, und zwar zunächst für jene Versuche, bei denen der Fehler der k den früher besprochenen zulässigen übertrifft. Bei diesen Rückrechnungen wurde für Versuche mit $w_m < 1 \cdot 15$ mit der mittleren Wasserkonzentration jeder Einzelbestimmung einer Versuchsserie gerechnet, bei Versuchen mit $w_m > 1 \cdot 15$ dagegen wurde die Veränderung des Wassergehaltes im Verlaufe der Reaktion vernachlässigt und mit dem w_m der gesamten Versuchsserie gerechnet.

Versuch Tab. VIII, Nr. 7.

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
9·85	9·72	+0·13
8·40	8·37	+0·03
6·15	5·89	+0·26
6·08	5·84	+0·24
4·87	4·53	+0·34
4·17	3·47	+0·70

Digitized by Google

Versuch Tab. VIII, Nr. 10.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
11·36	11·46	—0·10
9·56	9·91	—0·35
9·41	9·44	—0·03
8·01	8·36	—0·35
6·92	6·87	+0·05

Versuch Tab. X, Nr. 4.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
4·01	4·35	—0·34
3·56	3·79	—0·23
1·37	1·59	—0·22
1·12	1·37	—0·25
1·00	1·26	—0·26
0·96	1·16	—0·20

Man sieht, daß selbst in diesen ungünstigsten Fällen die Differenzen überwiegend unter 0·25 bleiben und nur in einem Falle 0·4 überschreiten. In diesem einen Falle (Tab. VIII, Nr. 7, letzter Wert) beträgt die Differenz 0·7. Die Formel gibt eben naturgemäß das scheinbare Absinken der Konstanten nicht wieder, das bei langer Versuchsdauer durch Verdunstung, also durch Versuchsfehler bewirkt werden kann.

Hieran schließe ich die Berechnung jener Versuche der Tabellen VIII bis XII, bei denen der Fehler von k unter dem zulässigen liegt, aber 0·4 des zulässigen überschreitet [entsprechend Fehlern von $(a—x)$ über 0·1 cm^3]. Die Versuche der Tabelle VII bleiben hier ausgenommen, weil hier wegen des geringen Anfangswassergehaltes die Rechnung mit der sogenannten mittleren Wasserkonzentration nur angenähert richtig wäre.

Digitized by Google

Versuch Tab. VIII, Nr. 5.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
7·1	7·11	—0·01
5·4	5·37	+0·03
4·4	4·23	+0·17
4·1	4·11	—0·01
2·68	2·51	+0·17
2·23	1·93	+0·30
1·47	1·46	+0·01

Versuch Tab. VIII, Nr. 9.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
11·70	11·62	+0·08
10·60	10·37	+0·23
10·25	10·24	+0·01
8·25	8·25	±0
6·55	6·21	+0·34

Versuch Tab. X, Nr. 3.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet[1]	Differenz
5·36	5·55	—0·19
4·77	4·95	—0·18
2·41	2·60	—0·19
2·24	2·45	—0·21
2·09	2·18	—0·09

Hier ist die Übereinstimmung schon recht gut, die Fehlergrenze 0·25 wird nur durch zwei Beobachtungen überschritten (Fehler 0·34 und 0·30). Daß die Abweichungen einer einzelnen Versuchsreihe hier und in anderen Fällen meist nach derselben Richtung liegen, kann von Fehlern der Formel, aber auch von Fehlern der w_m und c herrühren.

[1] Von $t = 0$ ab gerechnet.

Digitized by Google

Bei den übrigen Versuchen ist schlechte Übereinstimmung immerhin dann möglich, wenn die k-Werte innerhalb der Versuchsreihen stark schwanken oder einen ausgeprägten Gang zeigen. Ich habe daher auch einige derartige Versuche berechnet.

Versuch Tab. VIII, Nr. 1 ($k = 0·0156—0·0133$).

$(a—x)$ gefunden	$(a—x)$ berechnet	Differenz
5·36	5·38	—0·02
4·93	4·90	+0·03
2·96	2·90	+0·06
2·71	2·67	+0·04
1·34	1·37	—0·03
1·44	1·33	+0·11
0·72	0·60	+0·12
0·68	0·55	+0·13

Versuch Tab. VIII, Nr. 2 ($k = 0·0227—0·0187$).

$(a—x)$ gefunden	$(a—x)$ berechnet	Differenz
5·40	5·40	0
4·42	4·54	—0·12
3·93	4·10	—0·17
1·93	1·86	+0·07
1·18	1·47	—0·29
0·80	0·62	+0·18

Versuch Tab. IX, Nr. 1 ($k = 0·00656—0·00539$).

$(a—x)$ gefunden	$(a—x)$ berechnet	Differenz
3·18	3·22	—0·04
2·86	2·91	—0·05
2·34	2·36	—0·02
1·35	1·24	+0·11
1·00	0·89	+0·11

Digitized by Google

Versuch Tab. IX, Nr. 5 ($k = 0 \cdot 0358 - 0 \cdot 0321$).

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
1·20	1·21	—0·01
0·90	1·02	—0·12
0·87	0·84	+0·03
0·60	0·70	—0·10

Versuch Tab. XI, Nr. 3 ($k = 0 \cdot 00876 - 0 \cdot 00782$).

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
4·73	4·80	—0·07
3·28	3·31	—0·03
3·17	3·13	+0·04
2·92	2·90	+0·02
2·03	2·22	—0·19
1·99	2·08	—0·09
1·97	2·01	—0·04
1·42	1·37	+0·05
1·35	1·25	+0·10

Versuch Tab. XII, Nr. 1 ($k = 0 \cdot 000293 - 0 \cdot 000226$).

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
4·58	4·61	—0·03
4·35	4·36	—0·01
4·10	4·12	—0·02
3·81	3·83	—0·02
3·60	3·49	+0·11

Die Übereinstimmung ist zum Teil sehr befriedigend, jedenfalls bleiben die Differenzen (mit nur einer Ausnahme) unter 0·25.

Somit stellt die Formel die Abhängigkeit der k vom Wasser- und Chlorwasserstoffgehalt befriedigend dar.

Digitized by Google

Die Versuche von H. Goldschmidt in »absolutem« Alkohol sind mit der Formel ebenfalls vereinbar. Um dies zu zeigen, habe ich den mittleren Wassergehalt berechnet, der nach der Formel dem Goldschmidt'schen Mittelwerte von k entspricht und daraus unter Berücksichtigung der veresterten Benzoesäuremenge den Anfangswassergehalt des Alkohols. Man erhält:

c	A	k	w_m	w_0
0·3777	0·2084	0·0163	0·143	0·07
0·0841	0·1998	0·00343	0·048	0·014

$w_0 = 0 \cdot 014$ kann beim Entwässern von Alkohol mit Kalk erreicht werden, $w_0 = 0 \cdot 07$ (= 99·84% Gewicht) ist etwas hoch; wenn aber Goldschmidt den alkoholischen Chlorwasserstoff nicht unter Kühlung bereitet hat, so kann der Wassergehalt durch Chloräthylbildung — wie später dargelegt werden wird — gestiegen sein. Für diese Vermutung spricht, daß der höhere Wassergehalt bei der höheren HCl-Konzentration herauskommt.

Goldschmidt's Versuch mit wasserhaltigem Alkohol weicht dagegen ganz außerordentlich von dem nach meiner Formel berechneten Wert ab. Die betreffenden Daten sind:

$$c = 0 \cdot 3922; \qquad A = 0 \cdot 203;$$
$$w_0 = 4 \cdot 66;^{1} \qquad w_m = 4 \cdot 69;$$
$$k \text{ gef.} = 0 \cdot 000638; \qquad k \text{ ber.} = 0 \cdot 000271.$$

Es handelt sich aber hier um einen Versuch mit hohem Wassergehalte. Bei diesem Wassergehalt ist die Formel nur für größere c geprüft und kann vermöge ihres Baues bei kleineren c versagen.

Um zu prüfen, ob die Formel bei den Bedingungen des Goldschmidt'schen Versuches bereits völlig versagt, habe ich noch die folgenden Versuche angestellt.

---

[1] 89·7% Gewicht.

Digitized by Google

Tabelle XII*a*.

Nr. 1.

$c = 0\cdot4079$; $A = 0\cdot1346$;
$C = 20\cdot00$; $a = 6\cdot60$;
$w_0 = 4\cdot22$; $w_m = 4\cdot23$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Differenz	*k*
0·35	6·55	—	—	—
95·8	5·98	6·11	—0·13	0·000447
122·6	5·83	5·98	—0·15	0·000439
189·7	5·45	5·66	—0·21	0·000438
236·7	5·17	5·45	—0·28	0·000448
408·0	4·35	4·75	—0·40	0·000444
			Mittelwert....	0·000444

Nr. 2.

$c = 0\cdot4079$; $A = 0\cdot1346$;
$C = 20\cdot00$; $a = 6\cdot60$;
$w_0 = 4\cdot78$; $w_m = 4\cdot79$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Differenz	*k*
0·4	6·57	—	—	—
95·9	6·08	6·20	—0·12	0·000371
96·0	6·06	6·20	—0·14	0·000385
189·8	5·58	5·84	—0·26	0·000384
236·8	5·37	5·67	—0·29	0·000378
408·3	4·66	5·07	—0·41	0·000370
			Mittelwert....	0·000376

Die Formel stellt also die $(a-x)$ noch ziemlich gut dar; sie gibt jedoch zweifellos zu niedrige k (berechnet für Versuch Nr. 1 $k = 0\cdot000350$, für Versuch Nr. 2 $k = 0\cdot000279$) und demgemäß liegen die Fehler der $(a-x)$ alle nach derselben Richtung. Aber der von der Formel weit abweichende Wert der Goldschmidt'schen Versuchskonstante konnte nicht bestätigt werden.

Digitized by Google

6. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Nach dem Vorhergehenden läßt sich für eine gegebene Chlorwasserstoffkonzentration k darstellen durch

$$\frac{1}{k} = \alpha+\beta w+\gamma w^2,$$

wo α, β und γ Funktionen von c sind. Bedeutet X die zur Zeit t im Liter gebildete Estermenge in Molen, so ist der Wassergehalt zu dieser Zeit w_0+X.

Daher hat die Geschwindigkeitsgleichung die Form

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2\cdot 3026(A-X)}{\alpha+\beta(w_0+X)+\gamma(w_0+X)^2}.$$

Die Integration ergibt:

$$t_2-t_1 = [\alpha+\beta(A+w_0)+\gamma(A+w_0)^2]\log\frac{a-x_1}{a-x_2} -$$

$$-\frac{1}{2\cdot 3026}\left\{[\beta+\gamma(A+2w_0)](X_2-X_1)+\frac{\gamma}{2}(X_2^2-X_1^2)\right\}.$$

Diese Formel muß den Verlauf der Versuche in jenen Fällen darstellen, wo der Wassergehalt nicht als konstant betrachtet werden kann. Ich habe damit zur Prüfung der Formel für $\frac{1}{k}$ einige Versuche der Tabelle VII berechnet, und zwar jene zwei (Nr. 3 und Nr. 6), bei denen das Verhältnis zwischen dem Fehler des aus der Formel berechneten k und dem »zulässigen« Fehler am ungünstigsten ist, ferner Versuch Nr. 1, bei dem die Einzelwerte der Konstante besonders stark schwankten, sowie Nr. 10, wo die Benzoesäurekonzentration verhältnismäßig groß war.

Versuch Tab. VII, Nr. 1 ($k = 0\cdot 0457-0\cdot 0373$).

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
4·93	5·12	−0·19
4·20	4·32	—0·12
3·20	3·19	+0·01
2·90	2·73	+0·17
0·80	0·75	+0·05

Digitized by Google

Versuch Tab. VII, Nr. 3.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
6·41	6·35	+0·06
4·43	4·47	—0·04
4·02	4·13	—0·11
2·68	2·87	—0·19
2·48	2·71	—0·23

Versuch Tab. VII, Nr. 6.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
8·40	8·38	+0·02
4·85	4·81	+0·04
4·69	4·46	+0·23
3·78	3·61	+0·17
2·08	2·04	+0·04

Versuch Tab. VII, Nr. 10.

(a—x) gefunden	(a—x) berechnet	Differenz
6·28	6·25	+0·03
5·68	5·66	+0·02
4·22	4·26	—0·04
4·29	4·24	+0·05
2·46	2·41	+0·05
2·38	2·37	+0·01
2·17	2·16	+0·01

Berechnet man übrigens bei Versuch Tab. VII, Nr. 6, die $(a-x)$ nach der sogenannten mittleren Wasserkonzentration einer jeden Einzelbestimmung, so erhält man:

$(a-x')$ berechnet
8·38
4·79
4·42
3·56
1·95.

Digitized by Google

Die Übereinstimmung mit den richtigen $(a-x)$ ber. ist eine hinlängliche; ein Beweis also, daß selbst für geringe Anfangswassergehalte die Rechnung mit der mittleren Wasserkonzentration noch zulässig ist.

Was nun die drei soeben besprochenen Versuche betrifft, so sieht man, daß die Abweichungen selbst in diesen ungünstigsten Fällen die möglichen Versuchsfehler nicht überschreiten. Somit ist die Formel, die k als Funktion von w und c darstellt, auch für w-Werte von 0·02 aufwärts bestätigt.

Ferner war zu prüfen, ob der absteigende Gang der Konstante, der in wasserarmem Alkohol hervortritt, durch den Einfluß der Änderung des Wassergehaltes vollständig dargestellt wird. Ich habe daher auch einige Versuche mit großer Benzoesäurekonzentration nach obiger Formel berechnet, bei denen, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist, die aus den Versuchsreihen abgeleiteten k einen starken Gang zeigen.

Tabelle XIII.

Verwendeter Alkohol $d\frac{25°}{4°} = 0·78556 = 99·89\%$ Gew.

$w_0 = 0·048$. Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

Nr. 1.

$c = 0·8585$; $A = 0·6401$;
$C = 36·32$; $a = 27·05$;
$a-x_1 = 21·75$; $t_1 = 2·50^h$.

t_2-t_1	$a-x$ gef.	$a-x$ ber.[1]	Differenz	k gef.
1·7	19·20	19·01	+0·19	0·03191
6·3	14·25	13·84	+0·41	0·02916
21·05	6·33	6·22	+0·11	0·02548
23·75	5·48	5·47	+0·01	0·02521
44·65	2·01	2·16	—0·15	0·02316
68·95	0·82	0·79	+0·03	0·02065

[1] Die berechneten $(a-x)$ unterscheiden sich von den früher (Ber., *39*, 1056 [1906]) gegebenen, weil damals eine etwas andere Formel für $\frac{1}{k}$ benützt wurde.

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0\cdot8572$; $A = 0\cdot6940$;

$C = 36\cdot27$; $a = 29\cdot36$;

$a - x_1 = 23\cdot06$; $t_1 = 3\cdot05^h$.

	$a-x$			
$t_2 - t_1$	gef.	ber.	Differenz	k gef.
2·70	19·13	18·85	+0·28	0·03007
6·35	14·99	14·86	+0·13	0·02946
20·60	7·26	7·11	+0·14	0·02437
23·45	6·48	6·25	+0·23	0·02351
44·15	2·73	2·62	+0·11	0·02100
68·65	1·06	1·00	+0·06	0·02045

Tabelle XIV.

Unter Eiskühlung bereitete Salzsäure. — Vom Momente der Mischung ab gerechnet.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6672$; $A = 0\cdot3995$;

$C = 30\cdot93$; $a = 18\cdot52$;

$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78556$; $w_0 = 0\cdot048$.

	$(a-x)$			
t	gef.	ber.	Differenz	k gef.
2·25	15·65	15·59	+0·06	0·03250
6·40	11·95	11·81	+0·14	0·02970
22·2	4·92	5·09	—0·17	0·02593
23·35	4·92	4·82	+0·10	0·02466
29·65	3·59	3·61	—0·02	0·02404
46·0	1·72	1·77	—0·05	0·02244

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6322$; $A = 0 \cdot 5528$;
$C = 29 \cdot 30$; $a = 25 \cdot 92$;
$d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78690$; $w_0 = 0 \cdot 239$.

t	$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber.	Differenz	k gef.
2·35	22·88	23·00	—0·12	0·0230
5·9	19·51	19·63	—0·12	0·0209
20·2	11·37	11·79	—0·42	0·0177
21·9	10·80	11·17	—0·37	0·0174
24·0	10·16	10·48	—0·32	0·0170
44·7	5·70	5·91	—0·21	0·0147
69·9	3·20	3·18	—0·02	0·0130

Bei 25 Beobachtungen bleibt die Differenz zwischen gefundenen und berechneten $(a-x)$ 20mal unterhalb 0·25. Der als Grenze der Versuchsfehler zu betrachtende Wert 0·4 wird nur zweimal und nur ganz unwesentlich überschritten (größte Abweichung 0·42).[1] Somit stehen die Versuche mit der Formel in befriedigender Übereinstimmung. Hiemit soll allerdings nicht gesagt sein, daß die auftretenden Differenzen ausschließlich auf zufälligen Versuchsfehlern beruhen, insbesondere ist es zweifelhaft, ob die durchwegs im selben Sinne liegenden und zum Teile nicht unbeträchtlichen Abweichungen bei Versuch Tab. XIV, Nr. 2, lediglich auf Fehler in den Werten der Anfangskonzentration zurückzuführen sind.

Ferner muß darauf hingewiesen werden, daß in allen vorstehenden Versuchen die Konzentration des Chlorwasserstoffes größer ist als die der Benzoesäure. Anderenfalls treten, wie im folgenden dargetan wird, beträchtliche Abweichungen auf.

[1] Hier und bei allen anderen Versuchen mit großer Benzoesäurekonzentration (zirka $A > 0 \cdot 4$) wurden bei den einzelnen Titrationen — außer bei bereits sehr weit vorgeschrittenem Umsatze — 20 bis 30 cm^3 genau neutralisierten Alkohols zugesetzt, um die Abscheidung von Benzoesäure zu verhindern; dadurch wurden wohl die durch den Kohlensäureeinfluß bedingten Titrationsfehler etwas erhöht.

Digitized by Google

Zu den Versuchen der Tabelle XIII ist noch zu bemerken, daß ihre Berechnung eine nicht unerheblich schlechtere Übereinstimmung gibt, wenn man sie vom Zeitpunkte der Mischung ab rechnet und nicht eine zwei bis drei Stunden später gemachte Titration als Nullpunkt annimmt. Der berechnete Umsatz ist dann zu groß. Dies kommt daher, daß bei Anwendung ohne Kühlung bereiteter alkoholischer Salzsäure w_0 größer ist als bei der Rechnung angenommen wurde (vergl. den folgenden Abschnitt).

7. Einfluß der Herstellungsart der alkoholischen Salzsäure.

Es ist bereits erwähnt worden, daß man in absolut alkoholischen Lösungen kleinere Werte der Konstanten bekommt, wenn man die Herstellung der alkoholischen Salzsäure nicht unter Eiskühlung, sondern ohne sorgfältige Ableitung der entwickelten Wärme vornimmt. Mit solcher Salzsäure wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle XV.

Nr. 1.

$$c = 0{\cdot}3059; \quad A = 0{\cdot}0521;$$
$$C = 19{\cdot}90; \quad a = 3{\cdot}39;$$
$$d\,\frac{20{\cdot}9^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78881; \quad w_0 = 0{\cdot}022; \quad w_m = 0{\cdot}037.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·1	3·40	—	—
3·15	3·07	0·0145	0·0476
6·25	2·70	0·0158	0·0516
20·60	1·65	0·0152	0·0496
24·75	1·40	0·0155	0·0507
29·50	1·20	0·0153	0·0500
47·1	0·68	0·0148	0·0484
	Mittelwerte....	0·0153	0·0499

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3154$; $A = 0 \cdot 06857$;
$C = 14 \cdot 62$; $a = 3 \cdot 18$;

$$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = \begin{cases} 0 \cdot 78540 \\ 0 \cdot 78534 \end{cases}; \quad w_0 = 0 \cdot 022; \quad w_m = 0 \cdot 043.$$

t	$a-x$	k	k/c
0·3	3·16	—	—
5·3	2·60	0·0165	0·0522
7·25	2·35	0·0181	0·0574
22·3	1·33	0·0170	0·0538
24·55	1·21	0·0171	0·0542
29·7	1·00	0·0169	0·0536
31·0	0·97	0·0166	0·0527
47·4	0·55	0·0161	0·0510
	Mittelwerte....	0·0168	0·0534

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 7927$; $A = 0 \cdot 08620$;
$C = 36 \cdot 75$; $a = 3 \cdot 99$;
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0 \cdot 047$.

t	$a-x$	k	k/c
0·35	3·88	—	—
2·75	3·07	0·0417	0·0526
4·65	2·58	0·0409	0·0516
6·45	2·25	0·0387	0·0488
7·40	2·04	0·0395	0·0498
22·10	0·50	0·0408	0·0515
23·75	0·47	0·0391	0·0494
	Mittelwerte....	0·03995	0·0504

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 304$; $A = 0 \cdot 06015$;
$C = 30 \cdot 35$; $a = 6 \cdot 29$;

$$d\frac{16 \cdot 2^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 79290; \quad w_0 = 0 \cdot 036; \quad w_m = 0 \cdot 056.$$

Digitized by Google

t	$a-x$	k	k/c
0·4	6·20	—	—
6·45	4·95	0·0161	0·0529
20·2	3·07	0·0154	0·0507
25·95	2·65	0·0144	0·0475
44·9	1·45	0·0143	0·0471
50·7	1·20	0·0142	0·0467
68·9	0·65	0·0143	0·0471
	Mittelwerte	0·0147	0·0482

Nr. 5.[1]

$c = 0·3630$; $A = 0·08396$;

$C = 16·83$; $a = 3·89$;

$d\frac{25°}{4°} = 0·78554$; $w_0 = 0·044$; $w_m = 0·068$.

t	$a-x$	k	k/c
0·2	3·87	—	—
17·9	1·87	0·0178	0·0490
18·05	1·89	0·0174	0·0479
21·8	1·63	0·01735	0·0478
20·65	1·39	0·0168	0·0463
	Mittelwerte	0·0173	0·0477

Zum Vergleiche seien Zahlen dieser Tabelle mit denen aus Tabelle VII zusammengestellt.

	Ohne Kühlung		Mit Kühlung	
w_m 10^3	Vers. Nr.	$10^4 . \frac{k}{c}$	Vers. Nr.	$10^4 . \frac{k}{c}$
36	—	—	3	593
37	1	499	1	527
			2	567
38	—	—	4	554

[1] Die zu diesem Versuche verwendete alkoholische HCl war 47 Tage lang bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohr aufbewahrt worden. Hiedurch ist ihr Verhalten nicht wesentlich verändert worden, wie der Vergleich mit Versuch 4 zeigt.

Digitized by Google

$w_m\, 10^3$	Ohne Kühlung Vers. Nr.	$10^4 \cdot \frac{k}{c}$	Mit Kühlung Vers. Nr.	$10^4 \cdot \frac{k}{c}$
39	—	—	5	547
40	—	—	7	558
43	2	534	6	553
47	3	504	—	—
56	4	482	—	—
65	—	—	9	516
67	—	—	—	—
68	5	477	8	516
72	—	—	10	514

Trotz der durch die Versuchsfehler bewirkten Unregelmäßigkeit ist der erwähnte Einfluß der Bereitungsart der alkoholischen HCl unverkennbar. Bei wasserreicherem Alkohol verschwindet dieser Einfluß; das geht für $w = 0 \cdot 26$ bis $0 \cdot 27$ aus den Zahlen der Tabelle IX hervor.

Der Einfluß der Bereitungsart der alkoholischen Salzsäure läßt sich ebenfalls ohne Schwierigkeit durch den Einfluß des Wassers auf die Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Es ist bekannt, daß HCl auf Alkohol bei Zimmertemperatur kaum merklich einwirkt und daß Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit der Reaktion

$$HCl + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + H_2O$$

sehr bedeutend steigert. So werden nach Cain[1] in einem Gemische von 100 Äquivalenten C_2H_5OH und 81 Äquivalenten HCl bei 80° in einer Stunde $14 \cdot 8\%$ des Chlorwasserstoffes umgesetzt. Man kann daher annehmen, daß bei Bereitung der alkoholischen HCl unter Kühlung der Wassergehalt des Alkohols nicht merklich geändert wird. Dagegen tritt bei höherer Temperatur — und bei der Lösung von HCl in Alkohol findet eine recht beträchtliche Wärmeentwicklung statt — eine ganz erhebliche Wasserbildung ein. Bei der Berechnung wurde aber vorausgesetzt, daß der Wassergehalt des Alkohols

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *12*, 751 [1893].

Digitized by Google

sich nicht ändert; infolgedessen sind bei ohne Kühlung bereiteter alkoholischer Salzsäure die angenommenen Werte von *w* zu niedrig und es wird daher die Geschwindigkeitskonstante scheinbar zu klein herauskommen.

Die angegebenen HCl-Konzentrationen sind selbstverständlich richtig.[1]

Ich habe nun im folgenden die *k*-Werte der Tabelle XV mit den aus der allgemeinen Formel berechneten, welche die Versuche mit unter Kühlung bereiteter Salzsäure wiedergibt, zusammengestellt. Ferner führe ich die beobachteten mittleren Wasserkonzentrationen an und die obigen theoretischen *k*-Werten entsprechenden *w*. Die Differenz zwischen den berechneten und den gefundenen *w* muß durch die alkoholische HCl hinzugekommen sein.

Versuch Nr.	c	$k.10^4$ gef.	$k.10^4$ ber.	$w_m.10^2$ gef.	$w_m.10^2$ ber.	$10^2.dw$	$\frac{10^2.dw}{c}$
1	0·3059	153	179·8	3·7	8·8	5·1	17
2	0·3154	168	181·9	4·3	6·8	2·5	8
3	0·7927	399·5	414·5	4·7	7·0	2·3	3
4	0·304	147	168·3	5·6	10·0	4·4	14
5	0·3630	173	193·4	6·8	10·7	3·9	11

Nach den Zahlen der letzten Rubrik müßten zirka $^1/_{30}$ bis $^1/_6$ der alkoholischen Salzsäure in Chloräthyl übergegangen sein. Letzterer Wert ist wohl zu hoch, was zum Teil davon herrührt, daß die aus der allgemeinen Formel berechneten *k* für wasserarmen Alkohol und zirka $^1/_8$ n. HCl etwas zu hoch ausfallen, wie dies ja auch die Zusammenstellung auf p. 373 zeigt.

Jedenfalls spricht für die Richtigkeit der Erklärung der Umstand, daß der Einfluß der Bereitungsart bei wasserreicherem Alkohol verschwindet.

---

[1] Es wurde öfters der Titer der alkoholischen HCl sowohl mit $Ba(OH)_2$ als auch mit $AgNO_3$ bestimmt. Die Ergebnisse stimmten überein. Daraus folgt zugleich, daß der Chloräthylgehalt nicht zu Fehlern der Gehaltsbestimmung führte.


Digitized by Google

Petersen[1] hat seine methylalkoholische Salzsäure unter Kühlung bereitet; er hat also den durch ohne Kühlung bereitete Salzsäure entstehenden Fehler vermieden.

8. Einfluß des Benzoesäureäthylesters auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist früher dargelegt worden, daß der Ablauf der Veresterung durch alkoholische Salzsäure durch die entgegengesetzte Reaktion nicht erheblich beeinflußt wird. Nichtsdestoweniger wird die Veresterung der Benzoesäure verlangsamt, wenn der Lösung von vornherein Benzoesäureäthylester zugesetzt wird, denn die folgenden Versuche zeigen, daß ein solcher Zusatz die Veresterungskonstante etwas erniedrigt.

Tabelle XVI.

Ohne Kühlung bereitete alkoholische HCl.

Verwendeter Alkohol $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78562 = 99\cdot87\%$ Gew.

$w_0 = 0\cdot057$.

Nr. 1.

$c = 0\cdot3091$; $A = 0\cdot1095$;
$C = 13\cdot11$; $a = 4\cdot64$;
E[2] $= 0\cdot6842$; $w_m = 0\cdot089$.

t	*a—x*	*k*	*k/c*
0·25	4·59	—	—
2·65	4·19	0·01680	0·0543
17·84	2·70	0·01319	0·0427
23·15	2·29	0·01324	0·0429
41·15	1·40	0·01265	0·0409
49·15	1·13	0·01250	0·0404
65·9	0·75	0·01201	0·0389
	Mittelwerte	0·01276	0 0413

[1] Zeitschrift für physik. Chemie, *16*, 393 [1895].

[2] E = Konzentration des Esters in Molen pro Liter bei 25°.

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0·3106$; $A = 0·1124$;

$C = 13·14$; $a = 4·76$;

$E = 0·3460$; $w_m = 0·091$.

t	$a-x$	k	k/c
0·2	4·68	—	—
2·35	4·39	0·0148	0·0478
17·45	2·70	0·0141	0·0454
22·76	2·30	0·0139	0·0446
41·00	1·36	0·0133	0·0427
48·85	1·00	0·0139	0·0446
65·1	0·72	0·0126	0·0406
	Mittelwerte	0·01354	0·0436

Nr. 3.

$c = 0·6212$; $A = 0·1134$;

$C = 26·28$; $a = 4·79$;

$E = 0·3133$; $w_m = 0·094$.

t	$a-x$	k	k/c
0·15	4·66	—	—
1·80	4·16	0·0342	0·0550
16·55	1·56	0·0294	0·0473
18·38	1·38	0·0294	0·0473
20·75	1·08	0·0312	0·0502
24·65	0·91	0·0293	0·0471
	Mittelwerte	0·0298	0·0480

Die nach der monomolekularen Veresterungsgleichung berechneten Konstanten zeigen einen etwas stärkeren Gang, als nach der kleinen Benzoesäurekonzentration zu erwarten war, und ihre Mittelwerte sind kleiner als die nach der allgemeinen Gleichung berechneten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Digitized by Google

	Versuchsnummer		
	1	2	3
Gefundene $10^4.k$.....	127·6	135·4	298
Berechnete $10^4.k$.....	154·0	153·8	300·4

Wenn $c > A+E$, tritt der Einfluß des Esters fast völlig zurück. Dagegen beträgt bei zirka 0·3n. HCl und $c < A+E$ seine verzögernde Wirkung rund $^1/_{10}$ von der des Wassers, wie die Berechnung der den k gef. entsprechenden Wassergehalte nach der Formel für $\frac{1}{k}$ ergibt.[1]

Die naheliegende Annahme, daß der Einfluß des Benzoesäureesters auf seiner Verseifung beruht, ist nicht gut in Einklang zu bringen mit dem Versuch der Tabelle V, der gezeigt hat, daß die Einwirkung alkoholischen Chlorwasserstoffes von geringem Wassergehalte zu einer Abnahme des Titers führt. Es wird also die Verseifung des Esters durch Wasser jedenfalls durch andere Reaktionen überkompensiert. Man darf daher die Einwirkung vorläufig als eine katalytische Verzögerung der Veresterung durch den gebildeten Ester oder als Wirkung einer Veränderung des Mediums bezeichnen. Jedenfalls kommt sie als Fehlerquelle bei der Bestimmung der Veresterungsgeschwindigkeit insofern in Betracht, als sie bei weit vorgeschrittenem Umsatz ein geringes Sinken der Konstanten bewirken muß.

Einen ähnlichen Einfluß wie der Ester übt übrigens auch die freie Benzoesäure aus. Ist die Konzentration der Benzoesäure größer als die des Chlorwasserstoffes, so verläuft die Reaktion langsamer als nach den früher gegebenen Formeln zu erwarten ist.[2] Dies zeigen folgende Versuche.

---

[1] Allerdings kommt dabei noch in Betracht, daß die Formel für wasserarmen Alkohol und zirka $^1/_8$n. HCl um etwa 3 bis 4% zu hohe Werte zu geben scheint, so daß der wirkliche Einfluß des Esters noch etwas weniger als $^1/_{10}$ von dem des Wassers betragen dürfte.

[2] Wenigstens dann, wenn die Benzoesäurekonzentration groß ist (etwa halbnormal und darüber).

Digitized by Google

Tabelle XVII.

Verwendeter Alkohol $d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78556 = 99\cdot89\%$ Gew.

$w_0 = 0\cdot048.$

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$c = 0\cdot3440;$ $A = 0\cdot7410;$
$C = 14\cdot55;$ $a = 31\cdot35;$
$(a-x_1) = 27\cdot58;$ $t_1 = 3\cdot9^h.$

t_2-t_1	$(a-x)$ gef.	ber.	Differenz	k gef.
4·8	24·28	23·80	+0·48	0·01150
19·34	17·76	17·26	+0·50	0·00988
42·60	12·64	11·85	+0·79	0·00795
66·80	9·63	8·61	+1·02	0·00684
91·30	7·55	6·45	+1·10	0·00616
139·6	4·15	3·87	+0·28	0·00589

Tabelle XVIII.

Verwendeter Alkohol $d\frac{16\cdot2^\circ}{4^\circ} = 0\cdot79290 = 99\cdot92\%$ Gew.

$w_0 = 0\cdot036.$

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$c = 0\cdot304;$ $A = 0\cdot618;$
$C = 30\cdot35;$ $a = 61\cdot7;$
$(a-x_1) = 57\cdot0;$ $t_1 = 2\cdot45.$

t_2-t_1	$(a-x)$ gef.	ber.	Differenz	k gef.
4·4	50·45	49·65	+0·8	0·01262
17·65	36·65	36·45	+0·2	0·01087
26·05	32·75	31·25	+1·5	0·00924
42·70	25·45	23·9	+1·55	0·00820
115·3	12·05	9·8	+2·25	0·00585

Digitized by Google

Tabelle XIX.[1]

Verwendeter Alkohol $d\frac{25°}{4°} = 0 \cdot 78562 = 99 \cdot 87\%$ Gew.

$w_0 = 0 \cdot 057$.

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$c = 0 \cdot 3108$; $A = 0 \cdot 7277$;
$C = 28 \cdot 80$; $a = 67 \cdot 40$.

t	$(a-x)$ gef.	ber.	Differenz	k gef.
66·2	23·4	21·8	+1·6	0·00694
121·4	14·48	12·44	+2·0	0·00551
144·4	11·8	10·0	+1·8	0·00524

Tabelle XX.

Verwendeter Alkohol $d\frac{15°}{4°} = 0 \cdot 7940 = 99 \cdot 9\%$ Gew.

$w_0 = 0 \cdot 04$.

Ohne Kühlung bereitete alkoholische Salzsäure.

$c = 0 \cdot 8598$; $A = 1 \cdot 012$;
$C = 88 \cdot 0$; $a = 103 \cdot 55$;
$(a-x_1) = 98 \cdot 0$; $t_1 = 0 \cdot 65^h$.

t_2-t_1	$(a-x)$ gef.	ber.	Differenz	k gef.
2·17	83·85	81·85	+2·0	0·03119
4·42	71·6	70·3	+1·3	0·03084

Da die Abweichung schon bei geringem Umsatz auftritt, kann sie nicht lediglich der Wirkung des gebildeten Esters zugeschrieben werden. Ihr Betrag entspricht einer Verkleinerung des k um ungefähr 10%.

[1] Bei dieser Versuchsreihe wurden immer je 5 cm^3 auf 25° erwärmter, titrierter, alkoholischer Salz- und Benzoesäurelösungen in einem Rohre vermischt, dieses zugeschmolzen, in den Thermostaten gebracht und nach der angegebenen Zeit der gesamte Rohrinhalt — also 10 cm^3 — mit zirka $^1/_{10}$ n. Barytlauge titriert.

Digitized by Google

9. Das Abfallen der Konstanten der monomolekularen Reaktion bei der Veresterung.

Es seien hier der Übersicht halber noch die Ursachen zusammengestellt, die das meistens auffallende Absinken der Konstanten im Verlauf einer Versuchsreihe bewirken.

1. In sehr wasserarmem Alkohol wird insbesondere bei hoher Benzoesäurekonzentration das starke Absinken durch die Zunahme des Wassergehaltes bei der Veresterung bewirkt, wie in Abschnitt 6 gezeigt wurde.

2. Ein geringes Absinken der Konstanten wird bei weit vorgeschrittenem Umsatz (insbesondere in wasserarmem Alkohol und bei kleineren HCl-Konzentrationen — zirka $^1/_8$ normal —) durch einen Einfluß des gebildeten Esters bewirkt (Abschnitt 8).

In beiden Fällen wird also das Absinken durch unvollständige Berücksichtigung der tatsächlichen Vorgänge bewirkt.

3. Das Absinken der Konstanten bei langer Versuchsdauer in wasserreichem Alkohol beruht wahrscheinlich auf durch Verdunstung hervorgebrachte Versuchsfehler (Abschnitt 4).

4. In sehr wasserreichem Alkohol kann bei stark vorgeschrittener Reaktion ein geringes Absinken der Konstanten auch durch Verseifung hervorgerufen werden (Abschnitt 2).

Zusammenfassung.

1. Berechnet man die Veresterung der Benzoesäure in absolut alkoholischen Lösungen als monomolekulare Reaktion, so erhält man bei größeren Benzoesäurekonzentrationen stark abfallende Konstanten. Dieser Abfall wird (entsprechend einer Annahme von H. Goldschmidt) durch die Zunahme des Wassergehaltes mit fortschreitender Reaktion bewirkt. Die Verseifung des gebildeten Esters durch Wasser oder Salzsäure kommt daneben nicht in Betracht. Der Abfall der Konstanten wird bei Anwendung kleiner Benzoesäurekonzentrationen unerheblich.

2. Es wurden Messungen der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure in Äthylalkohol von verschiedenem


Digitized by Google

Wassergehalt ausgeführt. Die von Goldschmidt angegebene Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und HCl-Konzentration trifft nur in absolutem Alkohol mit 99·85 Gewichtsprozenten und darüber zu; in wasserhaltigem wächst die Geschwindigkeit rascher als die HCl-Konzentration, was mit der Annahme einer einfachen katalytischen Beschleunigung durch H-Ionen im Widerspruche steht.

3. Es wurde die Abhängigkeit der Veresterungskonstante vom Wassergehalte des Alkohols und von der HCl-Konzentration durch eine Formel ausgedrückt und gezeigt, daß diese Abhängigkeit vom Wassergehalte den Reaktionsverlauf in absolutem Alkohol bei größerer Benzoesäurekonzentration darstellt.

4. Bei Versuchen in absolutem Alkohol gibt die Verwendung ohne Kühlung bereiteter alkoholischer HCl infolge des durch die Chloräthylbildung bedingten Wassergehaltes zu niedrige Konstanten.

5. Zusatz von Benzoesäureäthylester verkleinert die Veresterungskonstante etwas; dies trägt zum Absinken der Veresterungskonstante bei weit vorgeschrittener Reaktion bei.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. R. Wegscheider auch hier meinen wärmsten Dank auszudrücken für seine Ratschläge und sein Interesse an meiner Arbeit.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten Abteilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. VI. HEFT.

JAHRGANG 1906. — JUNI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE

(MIT 5 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1906.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 6. Heftes, Juni 1906, des CXV. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 4 K 80 h — 4 M 80 pf.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. VI. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Natriumhypobromid auf einige Aminoverbindungen

von

J. Stuhetz.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Prof. Skraup hat nach einer Privatmitteilung bei Versuchen mit Dr. Zwerger gefunden,. daß manche Proteïne mit Natriumhypobromit sehr lebhaft und rasch Stickstoff abspalten, dessen Menge auch bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ziemlich gleich bleibt und die in vielen Fällen etwa 30% des im Proteïn enthaltenen Stickstoffs beträgt. Es wurde außerdem festgestellt, daß das Arginin im Hüfner'schen Apparat etwa ein Drittel seines Stickstoffs als Gas abgibt.

Wenn auch die Prozentzahlen, die bisher für das Arginin als Bestandteil in den Proteïnen ermittelt worden sind, nur Näherungswerte sein dürften, so ist doch kaum anzunehmen daß sie von der Wirklichkeit so weit abweichen können, daß die bei den Proteïnen beobachtete Stickstoffentwicklung ausschließlich auf das Arginin zurückgeführt werden kann, welches als Guanidinabkömmling mit Natriumhypobromid Stickstoff entwickeln muß.

Es war deshalb nicht unmöglich, daß auch andere primäre Spaltungsprodukte der Proteïne mit Natriumhypobromid Stickstoff entwickeln, wenn auch für einige dieser, wie das Leucin und Tyrosin, in negativer Beziehung schon Angaben vorliegen.

Um über diese Verhältnisse Aufklärung zu erhalten, habe ich mit den leichter zu Gebote stehenden Aminoverbindungen

Digitized by Google

Versuche angestellt und zur Orientierung diese mit dem Harnstoff selbst und mit jenen Aminosäuren auch ausgeführt, über die ältere Angaben schon vorliegen. Es hat sich dabei gezeigt, daß keine der Monoaminosäuren von der Bromlauge in nennenswerter Weise angegriffen wird und daß auch von den Hexonbasen nur das Arginin Stickstoff entwickelt.

Es sind im hiesigen Institute Versuche über die Einwirkung von Bromlauge auf Proteïne in Gang, die vielleicht weitere Aufklärung bringen.

Die Bestimmung des Harnstoffs mit Bromlauge liefert bekanntlich nur Näherungswerte.[1] Es war deshalb von vornherein anzunehmen, daß auch jene Aminoverbindungen, die mit Natriumhypobromit den Stickstoff als elementares Gas abspalten, nicht ganz glatt reagieren werden. Und deshalb war es wünschenswert, vor der Untersuchung der einzelnen Aminoverbindungen an reinen Harnstofflösungen Erfahrungen zu sammeln.

Das Gefäß des Hüfner'schen Apparates faßte $7 \cdot 4\ cm^3$. Die Bromlauge, bereitet durch Eintropfen in eine mit Eis gekühlte Lösung von 100 *g* Ätznatron in 250 *g* Wasser, wurde als solche und auch in verschiedenem Grade verdünnt genommen.

Auch die Harnstofflösung war von verschiedener Konzentration.

Bei den meisten wurde die Lösung I verwendet, die in $100\ cm^3$ $0 \cdot 3842\ g$ Harnstoff enthielt, bei einigen die Lösung II, die in $100\ cm^3$ $0 \cdot 8908\ g$ enthielt.

Bei den Versuchen 1 bis 9 war die Gasentwicklung schon nach 5 Minuten so gut wie beendet, bei Versuch 10 verlief sie langsamer und war fast die ganze beobachtete Zeit die Bildung von Gasblasen wahrnehmbar.

---

[1] Die Fehler sind auch von der Individualität der Apparate abhängig. Als mit zwei im wesentlichen nicht verschiedenen Hüfner'schen Apparaten gearbeitet wurde, gab der eine nahezu konstant erheblich geringere Werte wie der andere. Der Apparat, der meist größere Gasmengen lieferte, hatte eine nicht abgeschmolzene, scharfe Hahnbohrung, der andere nicht. Es muß dahingestellt bleiben, ob dieses der Grund der merkwürdigen Abweichungen ist.

Skraup.


Digitized by Google

Versuch	Volum	Temperatur	Druck	Prozente Stickstoff	Dauer der Entwicklung
Harnstofflösung I. Konzentrierte Lauge					
1	9·2	10	735·5	35·9	60m
2	7·7	19	746	29·3	»
3	9·2	19	746	35·3	»
4	7·8	17	746	30·4	»
Lauge frisch bereitet					
5	11·6	18	747	44·4	60m
6	11·2	19	747	42·2	»
7	7·8	17	747	30·4	»
8	11·2	17	741·5	42·8	»
Lauge auf das Doppelte verdünnt					
9	9·2	17	741·5	35·1	60m
Lauge auf das Vierfache verdünnt					
10	9·2	17	747	35·4	90m
Harnstofflösung II. Bromlauge auf das Doppelte verdünnt					
11	24	18	747	41·2	30m
12	23·8	18	747	40·9	30m

Die Stickstoffentwicklung führte also niemals zu dem berechneten Werte von 46·6% und sank in einzelnen Versuchen sogar auf $^2/_3$ des Wertes. Wenn die Anwendung der Methode auf andere Aminoverbindungen deshalb auch scharfe Messungen nicht erwarten ließ, so konnten doch annähernde Vergleiche möglich sein.

Digitized by Google

Bei den Aminoverbindungen wurden die Lösungen meist derart gewählt, daß sie einer 0·8% Harnstofflösung äquivalent waren; in den anderen Fällen entsprachen sie einer 0·4% Harnstofflösung.

Glycocoll.

0·2814 *g* in 25 cm^3 Wasser gelöst (äquivalent einer 0·8% Harnstofflösung).

Auf das doppelte Volum verdünnte Bromlauge. Versuchsdauer 30 Minuten.

Es entwickelte sich bloß 0·1 cm^3 Gas.

0·0891 *g* in 10 cm^3 Wasser (äquivalent einer 0·4% Harnstofflösung).

Konzentrierte Bromlauge frisch bereitet. Versuchsdauer 60 Minuten.

Entwickelt 0·3 cm^3 Gas

Alanin.

0·2356 *g* in 25 cm^3 Wasser.

Bromlauge auf das zweifache Volum. Versuchsdauer 30 Minuten.

Entwickelt 0·2 cm^3 Gas.

Leucin.

0·5567 *g* Leucinchlorhydrat in 25 cm^3 Wasser.

Bromlauge wie bei Alanin. Überhaupt kein Gas.

Konzentrierte Lauge. Ebenfalls.

Glutaminsäure.

0·5049 *g* in 20 cm^3 Wasser.

Konzentrierte Bromlauge.

Nach 5 Minuten hat sich 1 cm^3 Gas angesammelt, das nach 60 Minuten auf 1·6 cm^3 gestiegen ist.

Digitized by Google

Bromlauge mit gleichem Volum Wasser verdünnt.

Genau dieselben Erscheinungen, schließlich 1·7 cm^3 N.

Tyrosin.

0·2671 *g* mit der nötigen Menge KOH auf 10 cm^3 aufgefüllt.

Lauge einfach verdünnt. Geringe Gasentwicklung, Rotfärbung der Lösung. Diese verschwindet nach kurzer Zeit, gleichzeitig hört die Gasentwicklung auf.

Nach 60 Minuten 0·5 cm^3 Gas.

Lysin.

0·1345 *g* salzsaures Lysin in 10 cm^3 Wasser.

Lauge einfach verdünnt. Beim Vermischen der Flüssigkeiten Trübung.

Nach 30 Minuten nur 0·5 cm^3 Gas.

Histidin.

0·1197 *g* Chlorhydrat in 10 cm^3 Wasser.

Lauge einfach verdünnt. Beim Vermischen rotbraune Färbung, die bald verschwindet.

Gasentwicklung eben nur merkbar, nach 30 Minuten etwa 0·1 cm^3.

Arginin.

0·0910 *g* Argininchlorhydrat auf 10 cm^3 Wasser.

Lauge einfach verdünnt. Gasentwicklung regelmäßig wie beim Harnstoff.

Nach 60 Minuten 7·7 cm^3 bei 16° und 738·5 *mm*. N 12·9%.

Bromlauge konzentriert 0·3188 *g* auf 25 cm^3 Wasser.

Nach 60 Minuten 9·4 cm^3 bei 21° und 734 *mm*. N 10·9%.

Digitized by Google

Das Arginin ist demnach das einzige der untersuchten Aminoderivate, das mit Bromlauge reagiert, was von einem Guanidinderivat nicht überraschen kann. Es tritt etwa ein Drittel des Stickstoffs als Gas aus.

Ich habe unter Anwendung größerer Mengen von Arginin versucht, die hiebei entstehende Verbindung zu isolieren, bisher aber ohne Erfolg.

Digitized by Google

Über die Kinetik der Abspaltung der Acylgruppen bei den Estern mehrwertiger Alkohole durch Hydroxylionen im wässerigen homogenen System

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1906.)

Durch Jahre zieht sich ein Streit zwischen Lewkowitsch[1] und Balbiano[2] hin, ob die Verseifung von Triglyceriden stufenweise erfolge oder nicht. Durch Bestimmung der Acetylzahl der Verseifungsprodukte bei unvollständiger Verseifung und aus dem Gange der Hehner- und Verseifungszahlen schloß Lewkowitsch auf die Existenz von Di- und Monoglycerat. Balbiano erachtete die Ausführungen von Lewkowitsch nicht für bindend und hielt aus dem Umstande, daß es ihm nicht gelang,[3] die Zwischenprodukte der unvollständigen Verseifung zu fassen, und daß er bei allen dahin zielenden Versuchen im unverseiften Rückstande nur Triglycerid erhielt, die Annahme nicht für richtig, daß die Abspaltung der Acylgruppen aus den Estern des Glycerins stufenweise erfolge. Wir hätten also nach Lewkowitsch drei nebeneinander verlaufende Reaktionen zweiter Ordnung etwa nach dem Schema:

---

[1] J. Soc. Chem. Ind., *17*, 1107 (1899), *15*, 190 (1899); Berichte der Deutschen chem. Ges., *33*, 89 (1900).

[2] Gaz. chim. ital., *32*, I, 265 (1902).

[3] Berichte der Deutschen chem. Ges., *36*, 1571 (1903); Gaz. chim. ital., *33*, I, 312 (1903).

Digitized by Google

$$M \begin{cases} OA^{1} \\ OA \\ OA \end{cases} + KOH = M \begin{cases} OH \\ OA \\ OA \end{cases} + KOA \qquad \ldots 1)$$

$$M \begin{cases} OH \\ OA \\ OA \end{cases} + KOH = M \begin{cases} OH \\ OH \\ OA \end{cases} + KOA \qquad \ldots 2)$$

$$M \begin{cases} OH \\ OH \\ OA \end{cases} + KOH = M \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + KOA \qquad \ldots 3)$$

anzunehmen, während nach Balbiano eine Reaktion vierter Ordnung:

$$M \begin{cases} OA \\ OA \\ OA \end{cases} + 3\,KOH = M \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3\,KOA$$

bei der Triglyceridverseifung vorläge.

Ich habe bereits vor einiger Zeit darauf hingewiesen,[2] daß mir sowohl im Hinblick auf die relative Seltenheit von Reaktionen höherer als zweiter Ordnung, als auch nach Analogieschlüssen aus der stufenweisen Verseifung der Ester mehrwertiger Säuren[3] die Balbiano'sche Ansicht, die einen quadrimolekularen Verlauf fordern würde, nicht wahrscheinlich schien. Es sei mir nunmehr gestattet, über die seinerzeit in Aussicht gestellten Versuche[4] der Reaktionskinetik der Verseifung von Glykoldiacetat, die unter Richtigkeit der Balbiano'schen Annahme trimolekular verlaufen müßte, und von Triacetin als einem der Vertreter der Triglyceride in homogener, wässeriger Lösung, die nach Balbiano quadrimolekular verlaufen müßte, zu berichten. Denn bekanntlich führt weder das Studium der Kinetik der Abspaltung der Acetylgruppen aus den Estern mehrwertiger Alkohole weder mit wässerigem Alkali im heterogenen System noch im homogenen System durch alkoholisches Alkali zu Resultaten, die zu theoretischen Schlüssen verwendbar sind.

---

[1] $M = C_3H_5$; $A = CH_3CO$ oder ein anderer Acylrest.

[2] Monatshefte für Chemie, *26* (1905).

[3] Knoblauch, Zeitschrift für physik. Chemie, *26*, 96 (1898).

[4] Monatshefte für Chemie, *26* (1905); Ulzer-Klimont, Allgem. und physiolog. Chemie der Fette. Theoret. Teil bearbeitet von E. Abel, ed. bei Springer, Berlin 1906.

Digitized by Google

Denn im heterogenen System verlaufen, wie ich zeigen konnte, auch Reaktionen höherer Ordnung meist nach dem Schema der monomolekularen Reaktion,[1] da hier der Auflösevorgang für die Reaktion in erster Linie bestimmend wird.

Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung im homogenen System beziehen sich die Zahlen der Verseifungsgeschwindigkeit stets auf die Verseifung des durch das Alkali als Katalysator gebildeten Fettsäureesters des als Lösungsmittel wirkenden Alkohols, bei Verwendung von Triacetin in äthylalkoholischer Lösung, also auf die Verseifung von Äthylacetat.

Das Studium der Kinetik der Abspaltung der Acetylgruppen durch Natronlauge in äquivalenter Menge aus Glykoldiacetat und Triacetin in homogener wässeriger Lösung bei Temperaturen von 0 und 19·8° ergab, daß die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man sie nach der für bimolekulare Reaktionen gültigen Formel

$$k = \frac{x}{t(a-x)a}$$

berechnet, bis auf einen kleinen Abfall gegen Ende der Reaktion befriedigende Konstanz zeigen. Hingegen sind weder die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von Glykoldiacetat, berechnet nach der Formel

$$k = \frac{a^2-(a-x)^2}{2t.a^2(a-x)^2},$$

für trimolekulare Reaktion, noch die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit der Verseifung von Triacetin, berechnet nach der Formel

$$k = \frac{a^3-(a-x)^3}{3t.a^3(a-x)^3},$$

für quadrimolekulare Reaktion konstant, sondern nehmen unverhältnismäßig mit fortlaufender Reaktion zu.

[1] Monatshefte für Chemie, *26* (1905).

Digitized by Google

Aus dieser Tatsache ist der Schluß zu ziehen, daß die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole bimolekular, also stufenweise, und nicht polymolekular verläuft. Der Umstand, daß die Konstanz der Konstanten zweiter Ordnung eine so überraschend gute ist, deutet darauf hin, daß die Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Acetylgruppen nur so wenig verschieden sind, daß der Effekt derselbe ist, als ob ein Ester eines einwertigen Alkohols mit der äquivalenten Menge Alkali verseift würde. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb es Balbiano nicht gelang, die Zwischenprodukte der Reaktion zu fassen.

Die Mittelwerte der Verseifungsgeschwindigkeit für Glykoldiacetat und Triacetin ergaben sich im üblichen Maße zu 2·5, beziehungsweise zu 3·6 bei 0°, während sich ceteris paribus für die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat 1·03 im Mittel ergibt. Die Verseifungsgeschwindigkeit der Ester eines zweiwertigen Alkohols ist also mehr als die doppelte, die der Ester eines dreiwertigen Alkohols mehr als die dreifache der Ester einwertiger Alkohole.

Weist auch der Umstand, daß die Konstanten zweiter Ordnung gute Konstanz zeigen, während die Konstanten höherer Ordnung unverhältnismäßig stark ansteigen, deutlich genug darauf hin, daß wir es mit bimolekularen Reaktionen und nicht solchen höherer Ordnung zu tun haben, so sollte noch eine andere rechnerische Methode der Ermittlung der Ordnungszahl obgenannter Reaktion versucht werden, die gerade in solchen Fällen am Platze ist, in denen der normale Reaktionsverlauf durch Nebenumstände, als welche hier der stufenweise Verlauf der Reaktion gelten mag, getrübt wird. Es läßt sich dann die Reaktionsordnung nach Verfahren ermitteln, die, diese Störungen rechnerisch ausschließend, den Einfluß der Volumänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck bringen. Deshalb wurde der Verlauf der Verseifung bei Glykoldiacetat in zwei verschiedenen sich wie 2:1 verhaltenden Konzentrationen c_1 und c_2, d. i. in 0·1- und 0·05-normaler Lösung, bei Triacetin in zwei verschiedenen sich wie 3:2 verhaltenden Konzentrationen c_1 und c_2, das war in 0·073- und 0·485 normaler Lösung, unter Anwendung äquimolekularer Mengen der beiden reagierenden Stoffe untersucht.

Digitized by Google

Es gilt dann für die beiden Konzentrationen:

$$-\frac{dc_1}{dt_1} = kc_1^n \quad \text{und} \quad -\frac{dc_2}{dt_2} = kc_2^n,$$

woraus die Ordnungszahl durch Division und Logarithmierung folgt:

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\log(c_1 : c_2)}.$$

Bei Glykoldiacetat ergab sich im Mittel n zu 2·4, bei Triacetin zu 2·2, während für bimolekulare Reaktion der Wert 2·00 verlangt ist. Die Werte deuten wohl auf bimolekularen Reaktionsverlauf, zeigen aber merkliche Abweichungen vom theoretischen Wert. Der Grund hievon liegt in der Ungenauigkeit dieser älteren, von van't Hoff angegebenen Methode, da bei deren Anwendung stillschweigend die Annahme gemacht worden war, daß sich $\frac{dc}{dt}$ nicht ändert, während die Konzentration stark sinkt. Von Noyes wurde neuerdings der strenge Integralausdruck abgeleitet, der zur folgenden Formel führt:

$$n = 1 + \frac{\ln(t_1 : t_2)}{\ln({}_2Ca : {}_1Ca)}.$$

Hier bedeuten t_1 und t_2 die Zeiten, in denen die Reaktion zu gleichen Bruchteilen der beiden Anfangskonzentrationen ${}_2Ca$ und ${}_1Ca$ vorgeschritten ist. Die Werte von t_1 und t_2 werden graphisch aus den in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Zeit-Umsatzdiagrammen interpoliert. Nach der Noyes'schen Methode ergab sich n bei Glykoldiacetat zu 1·92, bei Triacetin zu 1·88, Werte, die dem theoretischen Wert 2·00 recht nahe liegen. Es dürfte also kein Zweifel mehr bestehen, daß die Verseifung der Ester mehrwertiger Alkohole eine bimolekulare und keine polymolekulare Reaktion ist.

Schließlich wurde noch der Temperaturkoeffizient der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der beiden Ester einmal bei 0°, das andere Mal bei 19·8° ermittelt. Aus den erhaltenen Werten

Digitized by Google

ergab sich der Temperaturkoeffizient für ein Intervall von 10° für die Verseifung von Glykoldiacetat zu 2·25, für die von Triacetin 2·05. Es sind diese Werte nicht wesentlich verschieden von den Temperaturkoeffizienten der Verseifung der Ester einwertiger Alkohole. Für Äthylacetat wurde aus Messungen bei obgenannten beiden Temperaturen von 0° und 19·8° der Wert 2·14 abgeleitet.

Experimenteller Teil.

I. Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat bei 0°.

Die Anordnung der in folgenden Tabellen mitgeteilten Versuche war in allen Fällen prinzipiell die gleiche und sei deshalb ein- für allemal kurz mitgeteilt. Es wurde ein bestimmtes Volumen (100 bis 200 cm^3) einer aus metallischem Natrium hergestellten Lösung von Natriumhydroxyd, deren Konzentration in Normalitäten am Kopf einer jeden Tabelle besonders verzeichnet ist, im ausgedämpften Kölbchen im schmelzenden Eise auf 0° vorgekühlt. Sodann wurde das gleiche Volumen einer Lösung des betreffenden Esters von solcher Konzentration, daß die Menge des gelösten Esters der Menge Alkali äquivalent war, gleichfalls auf 0° vorgekühlt, mit der Alkalilösung vermischt. Der Moment der Vermischung wurde als Anfangspunkt der Reaktion notiert. Sodann wurden in einzelnen Zeitintervallen, die in der ersten Spalte der folgenden Tabellen unter t verzeichnet sind, bestimmte Mengen, 15, 20, 30 oder 40 cm^3, herauspipettiert, in überschüssige Säure fließen lassen, um die Reaktion zum Stillstand zu bringen, und mit $^1/_{10}$ normalem Alkali zurücktitriert. Die zur Zeit t umgesetzte Menge ist in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung unter x in der zweiten Spalte der Tabellen, die zur gleichen Zeit nicht umgesetzte Menge in der dritten Spalte unter $(a-x)$ mitgeteilt. In der zweiten Spalte sind in allen Tabellen die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit, berechnet für Reaktionen zweiter Ordnung nach der Formel:

$$k = \frac{x}{t\,(a-x)\,a},$$

Digitized by Google

Tabelle 1.

Verseifung von Glykoldiacetat bei 0°.

NaOH = 0·10 normal. In einzelnen Zeitintervallen je 15 *cm*³ herauspipettiert.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^{1}/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^{1}/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k_2 = \frac{150.x}{t(a-x)a}$	$k_3 = \frac{150^2[a^2-(a-x)^2]}{2t.a^2(a-x)^2}$
0	0·0	0·00	15·00	—	—
1	0·8	2·60	12·40	2·62	14·5
2	2·6	6·00	9·00	2·57	17·8
3	4·7	8·10	6·90	2·50	19·8
4	9·3	10·10	4·90	2·20	23·1
5	12·5	11·12	3·88	2·29	28·0
6	17·3	12·00	3·00	2·31	34·7
7	22·7	12·60	2·40	2·31	41·9
8	27·7	13·10	1·90	2·49	55·4
9	35·0	13·40	1·60	2·40	62·2
10	∞	15·00	0·00	Im Mittel 2·41	—

Digitized by Google

Tabelle 2.

Verseifung von Glykoldiacetat bei 0°.

$NaOH = 0 \cdot 05$ normal. In einzelnen Zeitintervallen je 20 cm^3 herauspipettiert.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k_2 = \frac{200 . x}{t(a-x)a}$	$k_3 = \frac{200^2 . a^2 - (a-x)^2}{2t(a-x)^2 a^2}$
0	0·0	0·00	10·00	—	—
1	0·5	0·65	9·35	(2·78)	15·4
2	3·0	2·82	7·18	2·61	16·8
3	4·9	3·81	6·19	2·51	17·6
4	7·0	4·76	5·24	2·60	19·0
5	9·1	5·35	4·65	2·53	22·0
6	13·2	6·30	3·70	2·58	25·6
7	16·5	6·80	3·20	2·58	28·5
8	23·0	7·50	2·50	2·61	34·9
9	33·2	8·05	1·95	2·50	40·8
10	∞	10·00	0·00	Im Mittel 2·58	—

Digitized by Google

verzeichnet. In der fünften Spalte der Tabellen 1 und 2, welche die Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat in verschieden konzentrierten Lösungen darstellen, sind die Werte von k_3 für trimolekularen Reaktionsverlauf, berechnet nach der Formel:

$$k_3 = \frac{a^2-(a-x)^2}{2t.a^2(a-x)^2},$$

verzeichnet. Es ist zu sehen, daß diese Werte mit fortlaufender Reaktion stetig zunehmen, während die Werte von k_2 in der vierten Spalte, berechnet für bimolekularen Reaktionsverlauf, nahe konstant sind. Der Mittelwert der Verseifungsgeschwindigkeit durch wässeriges Alkali ergibt sich bei 0° rund zu 2·5.

In den folgenden Tabellen (Tabelle 3, 4, 5, 6) sind die Versuchsergebnisse der Verseifung von Triacetin in Lösungen von verschiedener Konzentration mitgeteilt. In der vierten Spalte der verschiedenen Tabellen ist der Wert der Verseifungsgeschwindigkeit, berechnet für bimolekulare Reaktion, verzeichnet. Man sieht aus den zahlreichen Werten, daß die Werte von k recht nahe konstant sind und nur gegen Ende der Reaktion einen »Gang« zum Sinken zeigen. Daß wir es wirklich mit einer bimolekularen Reaktion zu tun haben, zeigt das abnorme Steigen der Werte von k, wenn sie nach der Formel

$$k = \frac{a^3-(a-x)^3}{3t.a^3(a-x)^3}$$

für quadrimolekulare Reaktionen berechnet werden. An einem Beispiel sind solche Rechnungen ausgeführt worden und sind in Tabelle 5 in der fünften Spalte eingezeichnet. Als Mittelwert der Verseifungsgeschwindigkeit von Triacetin mit wässerigem Alkali ergibt sich bei 0° der Wert 3·5.

Zum Vergleich studierte ich noch die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat unter gleichen Bedingungen, d. i. bei 0° (Tabelle 1). Es ergab sich also im Mittel der Wert 1·01.

Es ist also die Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat mehr als das Zweifache, die von Triacetin mehr als das Dreifache der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat.

Digitized by Google

Tabelle 3.

Verseifung von Triacetin bei 0°.

$NaOH = 0 \cdot 0485$ normal. In einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 20 cm^3.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{200.x}{t(a-x)a}$	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{200.x}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	9·75	—	0·0	0·00	9·75	—
2·1	2·80	6·95	3·93	0·8	1·00	8·75	3·91
4·5	4·25	5·50	3·52	2·3	2·70	7·05	3·42
6·3	5·00	4·75	3·51	4·6	4·30	5·45	3·53
11·5	6·50	3·25	3·57	6·6	5·23	4·52	3·63
18·3	7·20	2·50	3·23	10·1	6·25	3·50	3·64
25·5	7·80	1·95	3·22	16·4	7·25	2·50	3·63
36·0	8·20	1·55	3·02	22·7	7·75	2·00	3 50
∞	9·75	0·00	—	28·7	8·00	1·75	3·27
—	—	—	—	40·0	8·35	1·40	3·06

Digitized by Google

Tabelle 4.

Verseifung von Triacetin bei 0°.

NaOH = 0·0725 normal. In einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 15 cm^3.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{150.x}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	10·90	—
0·6	1·45	9·45	3·86
2·9	4·60	6·30	3·47
5·2	6·05	4·85	3·30
7·0	7·00	3·90	3·53
11·8	8·15	2·75	3·45
18·2	8·96	1·94	3·49
22·5	9·30	1·60	3·56
32·0	9·70	1·20	3·56
41·7	9·85	1·05	3·02
54·2	10·10	0·80	3·21
79·2	10·30	0·60	2·98
∞	10·90	0·00	—

Digitized by Google

Tabelle 5.

Verseifung von Triacetin bei 0°.

$NaOH = 0 \cdot 0725$ normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 30 cm^3.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k_2 = \frac{300 . x}{t(a-x)a}$	$k_3 = \frac{300^3[a^3-(a-x)^3]}{3t . a^3(a-x)^3}$
0	0·0	0·00	21·80	—	—
1	0·5	3·50	18·30	4·04	40·0
2	3·0	9·55	11·45	3·83	57·2
3	5·1	12·80	9·00	3·84	75·0
4	7·8	14·65	7·15	3·62	101·5
5	11·0	16·35	5·45	3·75	165·9
6	16·0	17·55	4·25	3·55	242·6
7	22·7	18·56	3·24	3·47	387·5
8	32·3	19·28	2·52	3·26	593·1
9	53·4	20·15	1·65	3·15	1250·6
10	∞	21·80	0·00	—	—

Digitized by Google

Tabelle 6.

Verseifung von Triacetin bei 0°.

NaOH = 0·0485 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 40 cm^3.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{400.x}{t(a-x)a}$
0	0·0	0·00	19·50	—
1	0·6	1·75	17·75	3·37
2	2·8	6·33	13·17	3·52
3	5·7	8·80	10·70	3·31
4	9·1	11·65	7·85	3·34
5	15·8	14·05	5·45	3·35
6	27·1	15·85	3·65	3·29
7	47·6	17·15	2·35	3·15
8	∞	19·50	0·00	—

Tabelle 7.

Verseifung von Äthylacetat bei 0°.

NaOH = 0·050 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 20 cm^3.

Nummer	Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{198.x}{t(a-x)a}$
0	0·0	0·00	9·90	—
1	0·3	0·15	9·75	1·03
2	3·5	1·55	8·35	1·06
3	9·5	3·32	6·58	1·04
4	14·2	4·15	5·75	1·02
5	20·0	5·00	4·90	1·02
6	28·0	5·93	3·97	1·04
7	37·2	6·50	3·40	1·03
8	45·7	6·90	3·00	1·01
9	55·5	7·30	2·60	1·01
10	∞	9·90	0·00	im Mittel 1·03

Digitized by Google

II. Ermittelung der Ordnungszahl n der Reaktion bei der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin mit wässeriger Lösung durch NaOH nach van 't Hoff und Noyes.

1. Methode von van 't Hoff.

Macht man zwei Bestimmungen des Reaktionsverlaufes einer Reaktion bei verschiedener Konzentration c_1 und c_2 der in äquivalentem Verhältnisse vorhandenen reagierenden Stoffe, dann gilt: $-\frac{dc_1}{dt_1} = kc_1^n$ und $-\frac{dc_2}{dt_2} = kc_2^n$, woraus die Ordnungszahl n der Reaktion sich durch Division und Logarithmierung zu

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt_1} : \frac{dc_2}{dt_2}\right)}{\log\left(c_1 : c_2\right)}$$

ergibt.

Aus einzelnen Versuchsdaten der Tabellen 3 und 4 wurde nun nach obiger Formel bei Glykoldiacetat der Wert von n ermittelt:

Quellenangabe	dt Minuten	dc Kubikzentimeter	c Kubikzentimeter	n
Tabelle 2, Nr. 2, Nr. 6 ……	10·2	3·48	5·44	2·47
Tabelle 1, Nr. 2, Nr. 5 ……	9·9	5·12	6·44	
Tabelle 2, Nr. 2, Nr. 5 ……	6·1	2·53	5·91	2·40
Tabelle 1, Nr. 2, Nr. 4 ……	6·7	4·10	6·95	

Derselbe ergab sich im Mittel also rund zu 2·4.

Digitized by Google

In gleicher Weise wurde n bei Triacetin aus einzelnen Versuchen der Tabellen 8 und 9 berechnet:

Quellenangabe	dt Minuten	dc Kubikzentimeter	c Kubikzentimeter	n
Tabelle 5, Nr. 2, Nr. 4 ……	4·8	4·30	9·30	2·37
Tabelle 6, Nr. 2, Nr. 4 ……	6·3	5·32	10·51	
Tabelle 5, Nr. 3, Nr. 5 ……	5·9	3·55	7·23	2·00
Tabelle 6, Nr. 3, Nr. 5 ……	10·9	5·25	8·08	

Im Mittel ergab sich n zu 2·2 bei Triacetin, 2·4 bei Glykoldiacetat.

Diese Werte weisen zwar auf bimolekularen Reaktionsverlauf, doch sind die Abweichungen vom theoretischen Werte 2·0 relativ große. Der Grund hievon liegt in der Ungenauigkeit der van't Hoff'schen Methode, bei deren Anwendung stillschweigend die Voraussetzung gemacht wird, daß die Reaktionsgeschwindigkeit $\frac{dc}{dt}$ sicher nicht ändere, während die Konzentration sinkt, was in der Tat nicht zutrifft. Es wurde deshalb die Ordnungszahl n auch nach dem strengen, von Noyes hergeleiteten Ausdruck berechnet.

2. Methode von Noyes.

Noyes leitete folgenden Ausdruck für die Ordnungszahl n ab:

$$n = 1 + \frac{\ln (t_1 : t_2)}{\ln ({}_2Ca : {}_1Ca)} \cdot$$

Hier bedeuten t_1 und t_2 die Zeiten, in denen der gleiche Bruchteil der reagierenden Stoffe umgesetzt ist, wenn die

Digitized by Google

Konzentrationen derselben verschieden sind und ${}_2Ca$ das eine Mal, ${}_1Ca$ das andere Mal betragen. Die Ergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen ersichtlich.

Bestimmung der Ordnungszahl bei der Verseifung von Glykoldiacetat.

Normalität der Reaktionsflüssigkeit in Bezug auf Alkali C	Bruchteil der umgesetzten Stoffe			Graphisch interpolierte zugehörige Zeiten in Minuten aus Fig. 1 t	$n = 1 + \frac{\ln (t_1 : t_2)}{\ln ({}_2Ca : {}_1Ca)}$
	von der Gesamtkonzentration	in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung			
		in Tabelle	in Fig. 1		
0·10	$^1/_3$	5·0	5·0	1·8	2·05
0·05	$^1/_3$	3·3	5·0	3·7	
0·10	$^1/_2$	7·5	7·5	4·0	1·90
0·05	$^1/_2$	5·0	7·5	7·5	
0·10	$^2/_3$	10·0	10·0	8·5	1·82
0·05	$^2/_3$	6·6	10·0	15·0	

Bestimmung der Ordnungszahl bei der Verseifung von Triacetin.

Normalität der Reaktionsflüssigkeit in Bezug auf Alkali C	Bruchteil der umgesetzten Stoffe		Graphisch interpolierte zugehörige Zeiten in Minuten aus Fig. 2 t	$n = 1 + \frac{\ln (t_1 : t_2)}{\ln ({}_2Ca : {}_1Ca)}$
	von der Gesamtkonzentration	in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung		
0·0725	$^1/_3$	7·3	1·8	1·95
0·0485	$^1/_3$	6·5	3·0	
0·0725	$^1/_2$	10·9	3·8	1·87
0·0485	$^1/_2$	9·8	5·8	
0·0725	$^2/_3$	14·5	8·0	1·82
0·0485	$^2/_3$	13·0	11·5	

Digitized by Google

Die Zeiten gleichen Umsatzes bei den Versuchen verschiedener Konzentrationen sind aus den beiden Diagrammen Fig. 1 und 2 graphisch interpoliert worden und in Spalte 4,

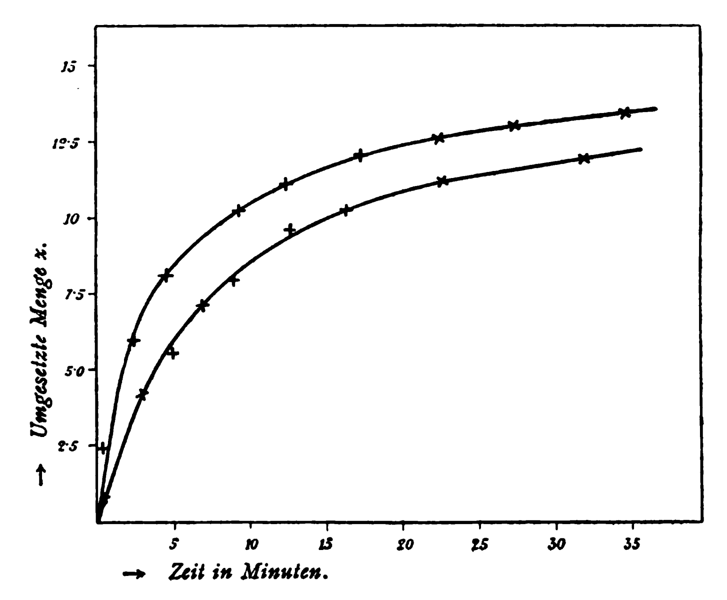


Fig. 1.

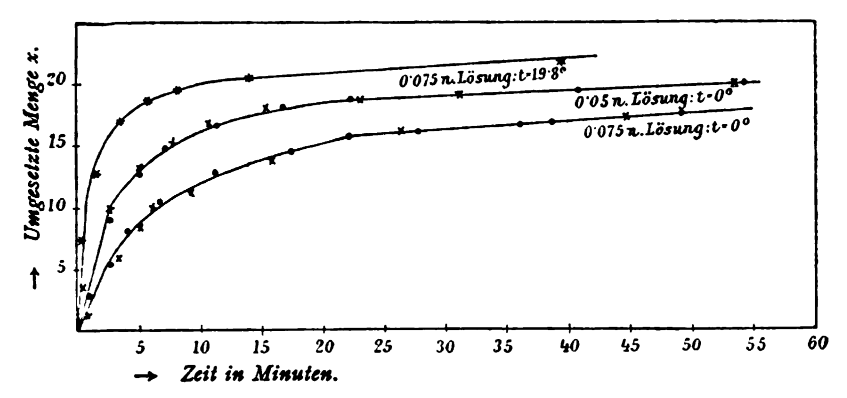


Fig. 2.

× Werte aus Tabelle 5 und 6.
● » » » 3 und 4.
✱ » » » 10.

beziehungsweise 5 der Tabellen verzeichnet. Die Konstruktion der Zeit-Umsatzdiagramme erfolgte bei Glykoldiacetat aus den Daten der Tabellen 3 und 4, bei Triacetin aus den Tabellen 6, 7, 8 und 9 unter Umrechnung auf gleichen Maßstab. Wie zu ersehen ist, liegen die Werte von n in beiden Fällen nahe dem theoretischen Werte 2·00. Die Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin ist zweifelsohne eine bimolekulare Reaktion.

III. Ermittelung des Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit der Verseifung von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat mit wässeriger Natronlauge.

Um die Temperaturkoeffizienten zu ermitteln, wurden die Verseifungsgeschwindigkeiten von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat außer bei 0° noch bei 19·8° studiert. Nachstehende Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 8.

Verseifung von Äthylacetat bei 19·8°.

NaOH = 0·099 normal. In einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 20 cm^3.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{198.x}{t(a-x)a}$
0·0	0·00	9·90	—
5·65	1·32	8·58	4·73
2·4	3·50	6·40	4·56
5·2	4·50	4·50	4·60
8·7	6·65	3·25	4·77
∞	9·90	0·00	im Mittel 4·66
0·0	0·00	9·90	—
0·56	1·15	8·75	4·69
2·5	3·67	6·23	4·71
5·1	5·34	4·56	4·60
7·5	6·30	3·60	4·67
13·2	7·45	2·45	4·61
∞	9·90	0·00	im Mittel 4·66

Digitized by Google

Tabelle 9.

Verseifung von Glykoldiacetat bei 19·8°.

NaOH = 0·1 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 14 cm^3.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{140.x}{t(a-x)a}$
0	0·00	14·00	—
3·8	11·55	2·45	12·40
6·8	12·55	1·45	12·61
11·5	13·10	0·90	12·62
∞	14·00	0 00	im Mittel 12·54

Tabelle 10.

Verseifung von Triacetin bei 19·8°.

NaOH = 0·073 normal. In den einzelnen Zeitintervallen herauspipettierte Menge = 15 cm^3.

Zeit in Minuten t	Zur Zeit t umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung x	Zur Zeit t nicht umgesetzte Menge in Kubikzentimeter $^1/_{10}$ normaler Lösung $a-x$	$k = \frac{150.x}{t(a-x)a}$
0·0	0·0	10·90	—
0·5	3·95	6·95	15·64
1·5	6·65	4·25	14·48
3·9	8·80	2·10	14·79
5·3	9·25	1·65	14·56
8·3	9·75	1·15	14·06
14·0	10·15	0·75	12·41
18·0	10·25	0·65	12·06
31·0	10·50	0·40	11·65

Digitized by Google

Aus den Werten der Reaktionsgeschwindigkeit der untersuchten drei Ester bei 19·8° und bei 0° läßt sich der Temperaturkoeffizient für eine Temperatursteigerung von 10° leicht ableiten.

Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur läßt sich in die Form

$$\log k = a + bt$$

bringen, woraus der Quotient für eine Temperaturdifferenz von 10° sich auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

stellt.

Die Konstante b ergibt sich aus zwei Werten von k_{t_1} und k_{t_2} bei den verschiedenen Temperaturen t_1 und t_2 nach

$$b = \frac{\log 4 \cdot 66 - \log 1 \cdot 03}{t_2 - t_1}.$$

Auf diese Weise wurde der Temperaturkoeffizient der Verseifungsgeschwindigkeit von Glykoldiacetat, Triacetin und Äthylacetat im üblichen Maße, d. i. pro 10° Temperaturerhöhung, berechnet. Das Ergebnis gibt folgende Tabelle wieder, in deren letzter Spalte die genannten Temperaturkoëffizienten verzeichnet sind.

Ester	k_0	$k_{19\cdot8}$	b	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
Äthylacetat	1·03	4·66	0·0331	2·14 [1]
Glykoldiacetat	2·5	12·5	0·0353	2·25
Triacetin	3·5	14·5	0·0312	2·05

Wie zu ersehen, sind die Temperaturkoëffizienten der untersuchten drei Ester nicht wesentlich verschieden.

[1] Für den Temperaturkoeffizienten der Verseifung von Äthylacetat findet Reicher (Lieb. Ann., *232*, 111) aus Werten bei 9·4 und 44·9° $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 1 \cdot 89$, Warder aus Werten zwischen 3·6 und 30·4° $\frac{k_{t+10}}{k_t} = 2 \cdot 03$. Je tiefer die Temperaturen und je kleiner der Temperaturunterschied aus dem $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ berechnet wird, desto größer wird dessen Wert ausfallen müssen.

Digitized by Google

Über das Lösungsgleichgewicht zwischen 2, 4-Dinitrophenol und Anilin

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Vor kurzem haben Noelting und Sommerhoff über Versuche über die Darstellung von Molekularverbindungen zwischen Polynitroderivaten des Benzols und Amiden berichtet.[1]

Sie fanden, daß beim Zusammenbringen der beiden Komponenten in Alkohol oder Aceton sich in den meisten Fällen feste Molekularverbindungen isolieren ließen, in einigen Fällen dies jedoch nicht der Fall war.

Ich habe bereits darauf[2] hingewiesen, daß die einwandfreie Methode der Entscheidung der Frage nach der Existenz oder Nichtexistenz derartiger Verbindungen in festem Zustande die Aufnahme eines vollständigen Schmelzdiagrammes wechselnder Mengen der beiden Einzelkomponenten ist.

Ich habe teils a'lein,[3] teils gemeinsam mit Rodinis[4] nach dieser Methode eine Reihe derartiger binärer Lösungsgleichgewichte zwischen Anilin und aromatischen Nitroderivaten untersucht. Da die beabsichtigte Fortsetzung dieser Unter-

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Ges., *39*, 76 (1906).

[2] Ebenda, *39*, 1022 (1906).

[3] Monatshefte für Chemie, *25*. 1271 (1904).

[4] Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wiss., Sitzung vom 21. Dezember 1905.

Digitized by Google

suchungen längere Zeit beanspruchen wird, so sei es im Hinblick auf die Veröffentlichung von Noelting und Sommerhoff gestattet, hier kurz über die vor einiger Zeit unternommenen, bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen, über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Anilin und 2, 4-Dinitrophenol zu berichten.

Die folgende Tabelle gibt die nach der bekannten, öfter beschriebenen Methode gewonnenen Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle.

Lösungsgleichgewicht zwischen Dinitrophenol und Anilin.

***a)* Zusatz von Anilin zu Dinitrophenol.**

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Molekülprozente Dinitrophenol	Schmelzpunkt
α) Menge Dinitrophenol: 11·790 *g*.			
0·000	100·0	100·0	110·5
0·609	95·1	90·7	106·0
1·407	89·3	80·9	101·0
3·594	76·7	63·1	86·5
5·198	69·4	53·5	78·0
8·543	58·0	41·2	74·0
9·561	55·2	38·7	73·5
β) Menge Dinitrophenol: 5·855 *g*.			
2·375	71·1	55·6	80·0
2·871	67·1	50·9	74·0
3·183	64·8	48·3	75·0
4·256	57·9	41·1	74·0
8·130	41·9	26·8	69·0
13·630	30·0	17·9	60·0

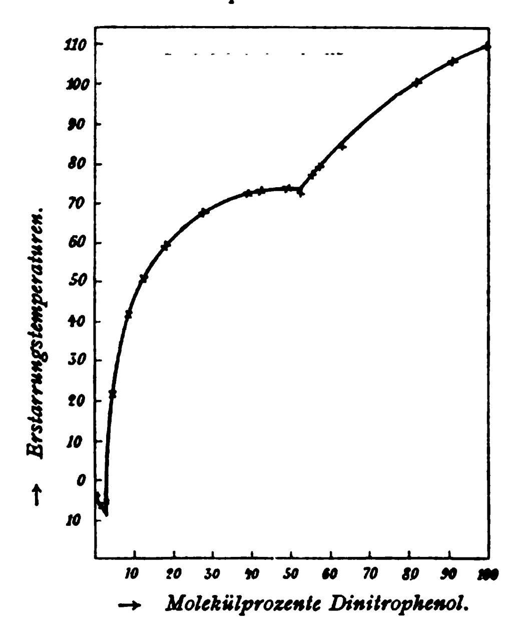
Digitized by Google

b) **Zusatz von Dinitrophenol zu Anilin.**

Menge von Anilin: 10·311 *g*.

Zusatz von Dinitrophenol	Gewichtsprozente Dinitrophenol	Molekülprozente Dinitrophenol	Schmelzpunkt
0·000	0·0	0·0	— 6·5
0·110	1·0	0·5	— 7·0
0·360	3·4	1·7	— 7·0
1·015	8·9	4·75	+22·0
1·651	13·8	7·5	+42·0
2·761	21·1	12·0	+51·0
4·569	30·7	18·3	+60·0

Wie aus dem beistehenden Diagramm ersichtlich ist, treten die beiden Stoffe in äquimolekularem Verhältnis zu einer



Lösungsgleichgewicht zwischen 2,4-Dinitrophenol und Anilin.

Verbindung vom Schmelzpunkt 75° zusammen. Diese Tatsache ist deshalb von gewissem theoretischen Interesse, als in

Digitized by Google

Bezug auf die Bildung einer derartigen molekularen Verbindung das 2,4-Dinitrophenol eine gewisse Doppelstellung einnimmt.

Als *o*-Nitrophenol sollte es keine Neigung zur Bildung von additionellen Verbindungen zeigen, wohl aber als *m*-Dinitrobenzol.

Das *o*-Oxy-*m*-dinitrobenzol zeigt Neigung zur Bildung derartiger Verbindungen. Der Einfluß der metasubstituierten Nitrogruppen ist also von ausschlaggebender Bedeutung. Es wird nun von einem gewissen Interesse sein, die übrigen isomeren Dinitrophenole in analoger Weise auf ihre Additionsfähigkeit dem Anilin gegenüber zu prüfen.

Digitized by Google

Über das Desamidokaseïn

von

Zd. H. Skraup und **Ph. Hoernes.**

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Nach älteren Untersuchungen von H. Schiff[1] und C. Paal[2] spalten Eiereiweiß, beziehlich Pepton und Glutin, mit salpetriger Säure behandelt, Stickstoff ab. Dasselbe ist nach H. Schrötter[3] bei den Albumosen der Fall. Schiff nimmt an, daß der austretende Stickstoff einer $CONH_2$-Gruppe entstammt, und zwar deshalb, weil der neu entstandene Stoff die Biuretreaktion nicht mehr zeigt. Paal wieder ist der Ansicht, daß Aminogruppen zerstört worden sind. Wir haben ähnliche Untersuchungen mit dem Kaseïn ausgeführt und werden im hiesigen Institut diese Untersuchungen auch noch auf andere Proteïne ausgedehnt.

Die Voraussetzungen hiebei sind folgende: Wird ein Proteïn mit salpetriger Säure behandelt und hierauf hydrolisiert, so muß aus den entstehenden primären Spaltungsprodukten einmal festzustellen sein, ob die Annahme von Schiff oder die von Paal richtig ist.

Denn wurden lediglich Amidogruppen verändert, dann kann das mit salpetriger Säure zuvor behandelte Proteïn hydrolisiert keine anderen Amidosäuren etc. geben als das nicht desamidierte. Reagiert die salpetrige Säure ausschließlich, oder aber nebenher mit Aminogruppen, dann werden jene Reste, die hiebei sich umsetzen, voraussichtlich NH_2 gegen OH austauschen

[1] Berl. Ber., *29*, II, 1354 (1896).
[2] Ebenda, *29*, 1084 (1896).
[3] Monatshefte für Chemie, *9*, 211 (1898).

Digitized by Google

und bei der Hydrolyse werden andere primäre Spaltungsstücke entstehen als bei der Hydrolyse des ursprünglichen Proteïdes. Statt Aminosäuren könnten Oxysäuren, statt Diaminosäuren entweder Dioxysäuren oder Oxyaminoderivate auftreten u. s. w.

Aus diesen desamidierten Spaltungsstücken lassen sich Rückschlüsse auf die Konstitution des Proteïns ziehen, d. h. feststellen, welche seiner Spaltungsstücke nicht in peptidartiger Bindung stehen, sondern derartig verknüpft sind, daß eine oder die andere NH_2-Gruppe noch frei vorhanden ist.

Um einen Überblick zu erhalten, wurden verschiedene Proteïne bei vollständigem Luftabschluß und unter Bedingungen, bei welchen Hydrolyse ausgeschlossen wäre, mit salpetriger Säure behandelt und der Stickstoff gasometrisch bestimmt.

Es hat sich hiebei gezeigt, daß die so ermittelten Stickstoffmengen viel größer sind, als sich aus der Analyse der Desamidoverbindungen berechnet. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß sekundär doch Hydrolyse stattgefunden hat und Aminosäuren mit salpetriger Säure reagiert haben.

Die Analyse des Desamidokaseïns, welches in dieser Mitteilung beschrieben wird, hat andere Resultate ergeben, als Schiff beim desamidierten Ovalbumin erhalten hat. Die Abnahme im Stickstoffgehalt ist beim Kaseïn eine minimale und innerhalb der Fehlergrenze fallend. Es ist nicht wahrscheinlich, daß neben der Desamidierung eine Nitrosierung stattfindet, denn das Desamidokaseïn gibt die Liebermann'sche Reaktion nicht.

Dafür ist eine merkliche Abnahme im Kohlenstoffgehalt eingetreten. Der Schwefelgehalt hat sich so gut wie nicht geändert, Phosphor ist allerdings zum Teil ausgetreten, aber es ist etwa ein Viertel des ursprünglichen Gehaltes noch vorhanden. Zieht man nun weiter in Betracht, daß regelmäßig drei Viertel des in Reaktion getretenen Kaseïns in Form des Desamidokaseïns erhalten wurden, ist die Annahme berechtigt, daß letzteres nicht durch tiefergehende Spaltung entstanden ist und dem Kaseïn noch recht nahe steht. Ein Vergleich der prozentischen Zusammensetzung und der Atomverhältnisse zwischen Desamidokaseïn und Kaseïn ist im experimentellen Teile gezogen.

Digitized by Google

Von dem Kaseïn unterscheidet sich das Desamidokaseïn, abgesehen von der Zusammensetzung, dadurch, daß es auch bei vorsichtigster Darstellung gelb, meist aber gelblichbraun gefärbt und in Mineralsäuren viel schwerer löslich ist. Auch Alkalien lösen schwierig. Bei sehr vorsichtigem Schütteln mit sehr verdünnter Lauge löst es sich zunächst, ein kleiner Überschuß von Lauge fällt das Alkalisalz als gelatinöse Masse aber aus.

Das Desamidokaseïn gibt keine Biuretreaktion. Dabei kommt freilich in Betracht, daß die Lösung in Alkalien selbst gelblichbraun gefärbt ist. Auch die Millon'sche Reaktion bleibt aus. Damit steht wohl im Zusammenhang, daß unter den Produkten der Hydrolyse Tyrosin nicht auftritt.

Nach energischer Hydrolyse waren ätherlösliche Säuren nicht nachzuweisen. Bei lang anhaltender Extraktion mit Äther gingen in diesen nur sehr geringe Mengen über, die reichlich Stickstoff enthielten und beim Stehen allmählich Kristalle ansetzten, die nach ihren Reaktionen Oxalsäure waren. Ganz dasselbe wurde aber auch beobachtet, als nicht desamidiertes Kaseïn in derselben Weise geprüft wurde.

Die Hydrolysierungsflüssigkeit wurde nach der Vorschrift von E. Fischer auf Ester verarbeitet, die durch Äther von den Estern befreite alkalische Flüssigkeit durch Alkohol von anorganischen Salzen befreit und dann mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Die Untersuchung der Ester zeigte keine besonders auffallenden Erscheinungen. Nachgewiesen wurde Pyrolidincarbonsäure, Leucin, Aminovaleriansäure. Sehr wahrscheinlich ist das Auftreten von Isoleucin. Glycocoll war nicht mit Sicherheit nachzuweisen. Alanin war nicht aufzufinden. Vermutlich ist ein Unfall daran schuld.

Von Histonbasen wurde Histidin in ungefähr derselben Menge erhalten wie aus dem Kaseïn selbst, Arginin in viel geringerer; Lysin tritt überhaupt nicht auf. Dieses negative Ergebnis wurde bei wiederholten und verschiedentlich abgeänderten Versuchen immer wieder erhalten.

Glutaminsäure entsteht dafür wieder in derselben Menge wie aus Kaseïn und dasselbe gilt vom durch Säuren abspalt-

Digitized by Google

baren Ammoniak. Auch Kaseïn- und Kaseansäure wurden ungefähr in derselben Menge erhalten, als sie aus dem Kaseïn entstehen.

Es wollte nicht gelingen, den Stoff zu isolieren, der durch die Umwandlung des Lysins entsteht, die nach dem Mitgeteilten bei der Einwirkung der salpetrigen Säure anzunehmen ist.

Die angeführten Ergebnisse lassen sowohl in negativer wie in positiver Richtung einige Schlüsse zu.

Das völlige Ausbleiben von Oxysäuren bei der Hydrolyse des desamidierten Kaseïns sowohl wie das qualitativ und quantitativ nahezu unveränderte Auftreten der meisten Aminosäuren zeigt, daß diese im Kaseïnmolekül in einer Form, bei welcher die Aminogruppe frei vorhanden ist, im allgemeinen nicht gebunden sind, hievon auszunehmen sind aber bestimmt das Lysin, vielleicht ein Teil des Arginins und das Tyrosin.

Dieser negative Befund, das Lysin betreffend, gewinnt an Interesse dadurch, daß er bei der Hydrolyse von Glutin, welches mit salpetriger Säure »desamidiert« worden ist, auch gemacht wurde. Darüber wird gleichzeitig eine besondere Mitteilung gemacht.

Es werden im hiesigen Institute auch andere Proteïne in dieser Richtung untersucht.

Experimenteller Teil.

Das Kaseïn ist in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslich, infolgedessen war es von vornherein wahrscheinlich, daß salpetrige Säure auf in Wasser oder verdünnten Säuren suspendiertes Kaseïn schwer einwirken wird. Es läßt sich mit Hilfe von Essigsäure aber unschwer und unter Bedingungen in Lösung bringen, bei welchen eine Hydrolyse nur ganz untergeordnet eintreten wird. Dies wurde zuerst dadurch erreicht, daß 100 *g* Kaseïn mit 140 cm^3 Eisessig unter starkem Schütteln übergossen, dann eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt, dann 2 *l* kochendes Wasser zugefügt und unter häufigem Umschütteln erwärmt wurde. Es ging dann fast alles in Lösung. Später stellte es sich als vorteilhafter heraus, das Kaseïn in die 2 *l* kalten Wassers unter möglichst heftigem

Digitized by Google

Schütteln allmählich einzutragen, dann den Eisessig zuzufügen, worauf dann bei schwachem Erwärmen in viel kürzerer Zeit Lösung eintrat.

Nach völligem Erkalten wurden im Verlauf einer Stunde 80 *g* Natriumnitrit in 1 *l* Wasser gelöst, langsam zufließen gelassen, wobei der Kolben verschlossen gehalten und ein langsamer Kohlendioxydstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Schon nach Zutropfen von wenig Nitrit fiel ein weißer Körper aus, der sich aber wie die Flüssigkeit nach einigem Stehen gelb färbte. Dabei trat erhebliche Gasentwicklung ein.

Es wurde 4 Stunden stehen gelassen und dann am Wasserbad so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung völlig zu Ende war. Starkes Schäumen machte sehr große (10 *l* fassende) Kolben nötig.

Beim Erwärmen färbte sich Niederschlag und Flüssigkeit bedeutend dunkler, der erstere wurde körnig. Es wurde sodann noch heiß auf Leinwand abgesaugt, zuerst mit heißem, dann mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gegen Lackmuspapier reagierte. Das noch mit Alkohol gewaschene Reaktionsprodukt (aus 100 *g* Kaseïn in der Regel 70 *g*) wurde an der Luft getrocknet.

Aus dem gelblichen Filtrat gelang es weder durch Aussalzen mit Ammonsulfat noch durch Fällen mit Phosphorwolframsäure Stoffe zu isolieren. Ausäthern sowie Versuche, auf dem Wege einer Benzoylverbindung deffinierbare Körper zu isolieren, gaben ebensowenig Resultate.

Das Reaktionsprodukt enthält noch etwas Fett aus dem Ausgangsmaterial.[1]

1·654 *g* Substanz gaben, mit ausgeglühtem Quarzsand zerrieben und 2 Stunden lang im Soxhletapparat mit Äther extrahiert, 0·0060 *g* Fett.

In 100 Teilen:

Fett.........0·362.

---

[1] Käufliches Kaseïn (Hammarsten) gab beim Extrahieren mit Äther erhebliche Mengen Fett ab.

300 *g* Kaseïn gaben 2·25 *g* Fett.

In 100 Teilen:

Fett..........0·75.


Digitized by Google

In der Folge wurde das käufliche Kaseïn vor der Nitrosierung dreimal mit der fünffachen Menge Äther auf der Maschine je eine Stunde geschüttelt, worauf neuer Äther beinahe keinen Rückstand hinterließ.

3·2548 *g* derart behandeltes Kaseïn gaben beim Extrahieren 0·0022 *g* Rückstand.

In 100 Teilen:

Rückstand..........0·067.

Der aus entfettetem Kaseïn mit salpetriger Säure erhaltene Körper gab folgenden Wert: 2·5826 *g* gaben 0·0019 *g* ätherlösliche Substanz.

In 100 Teilen:

Rückstand..........0·073.

Zu den Analysen wurde bei 100° im Vakuum getrocknet. Die Verbrennung wurde nach Lippmann-Fleißner vorgenommen, die Substanz im Schiffchen mit Blei-Kaliumchromat gemischt.

0·3427 *g* gaben 0·6401 *g* CO_2 und 0·2100 *g* H_2O.
0·4402 *g* gaben 60·8 cm^3 feuchten N bei $t = 20°$ und 730 *mm*.
1·6447 *g* gaben nach Osborne[1] 0·0830 *g* $BaSO_4$ und 0·0261 *g* $Mg_2P_2O_7$.
1·3758 *g* gaben 0·0230 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Für Kaseïn in Cohnheim's Lehrbuch der Eiweißchemie angegebene Zahlen
C	50·94	—	—	—	52·96 bis 54·0
H	6·85	—	—	—	7·04 » 7·13
N	—	15·09	—	—	15·6 » 15·91
S	—	—	0·69	—	0·75 » 0·82
P	—	—	0·44	0·47	0·847

Eine Untersuchung auf lose gebundenem Schwefel nach Osborne[1] ergab quantitativ kein positives Resultat.

5 *g* des analysierten Desamidokaseïns wurden mit je 100 cm^3 96 prozentigem Alkohol durch je eine Stunde dreimal

---

[1] Thomas Osborne, Zeitschrift für analytische Chemie, 1902, p. 25 und 26.

Digitized by Google

ausgekocht. Die gelb gefärbten alkoholischen Lösungen gaben, eingedampft, folgende Rückstände: 0·0685 *g*, 0·0440 *g*, 0·0110 *g*.

Der ausgekochte Körper wurde zu den Analysen bei 135° im Vakuum getrocknet. Verbrannt wurde im offenen Rohr im Erlenmeyerofen; Substanz im Schiffchen mit Blei-Kaliumchromat gemischt.

0·2532 *g* gaben 0·4801 *g* CO_2 und 0·1593 *g* H_2O.
0·2327 *g* gaben 0·4436 *g* CO_2 und 0·1438 *g* H_2O.
0·2731 *g* gaben 36·7 cm^3 N über 50% KOH bei $t = 17°$ und 721·5 *mm*.
2·0117 *g* gaben 0·1202 *g* $BaSO_4$ und 0·0142 *g* $Mg_2P_2O_7$.
1·9312 *g* gaben 0·1050 *g* $BaSO_4$.
2·4682 *g* gaben 0·0236 *g* $Mg_2P_2O_7$.

In 100 Teilen:

C	51·71	51·99	—	—	—
H	7·04	6·91	—	—	—
N	—	—	15·19	—	—
S	—	—	—	0·824	0·746
P	—	—	—	0·196	0·266

Durch das Auskochen mit Alkohol ist der Kohlenstoffgehalt etwas gestiegen, der Phosphorgehalt erheblich gefallen, während die übrigen Bestandteile kaum geändert worden sind.

Die Analysen, die mit dem mit Alkohol ausgekochten Material ausgeführt sind, verdienen natürlich mehr Zutrauen.

Rechnet man nun aus der prozentischen Zusammensetzung des Desamidokaseïns das Atomverhältnis, bezogen auf Schwefel = 1 und rechnet man dasselbe für das Kaseïn, indem man dabei das Mittel der Zahlen, wie sie in Cohnheim's »Eiweißkörper« aufgenommen sind, zu Grunde legt, so erhält man

Kaseïn..............C 222, H 353, N 56, P 1·5, O 68, S 1,
Desamidokaseïn......C 216, H 349, N 54, P 0·4, O 78, S 1.

Aus dem Vergleich der zwei Zahlenreihen geht hervor, daß eigentlich nur im Phosphorgehalt eine wesentliche Änderung eingetreten ist. Der Kohlenstoff- und der Wasserstoff-

Digitized by Google

gehalt ist fast unverändert, der Sauerstoffgehalt aber etwas gestiegen. Der Stickstoffgehalt ist so wenig gefallen, daß der Abfall innerhalb der Versuchsfehler liegt. Es wäre deshalb der Name Desamidokaseïn nicht begründet, wenn nicht der Umstand, daß ein normales Spaltungsprodukt des Kaseïns. das Lysin, im Desamidokaseïn nicht vorhanden ist, am einfachsten durch eine Desamidierung zu erklären wäre.

Aus der Zusammensetzung des Desamidokaseïns geht weiter hervor, daß es dem Kaseïn noch ziemlich nahe stehen dürfte.

Bei seiner Darstellung wird es in Mengen von 70% des angewendeten Kaseïns erhalten. Ob die fehlenden 30% darauf zurückzuführen sind, daß ein leichter lösliches Nebenprodukt entsteht, welches noch albuminoiden Charakter hat, oder ob sekundär tiefergehende Hydrolyse eingetreten, ist mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Der Verlauf einiger gasometrischer Versuche spricht für die letztere Annahme.

Gewogene Mengen von Kaseïn wurden in essigsäurehaltigem Wasser in einem Kolben gelöst, der mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung stand und in den durch einen Tropftrichter Nitritlösung zugefügt werden konnte. Ein Entbindungsrohr tauchte unter ein mit konzentrierter Kalilauge gefülltes Meßrohr.

Die Luft wurde zunächst mit Kohlensäure verdrängt, hierauf die Nitritlösung zugegeben, nach einiger Zeit im Wasserbade erwärmt und schließlich der Kolbeninhalt durch Kohlensäure wieder vollständig verdrängt.

Die in der Gasburette aufgefangene Luftart wurde mit einer gesättigten Eisenvitriollösung geschüttelt, bis keine Raumabnahme eintrat.

0·6780 *g* trockenes Kaseïn, in 50 cm^3 Wasser und 1 cm^3 Eisessig gelöst, mit 0·3 *g* Natriumnitrit in 10 cm^3 Wasser versetzt, gaben 96 cm^3 Gas, nach dem Schütteln mit Eisenvitriol betrug es 29·6 cm^3 bei 26° und 733 *mm* = 0·0287 *g* N.

Die Hälfte desselben stammt von der salpetrigen Säure her; aus dem Kaseïn sind also 0·0144 *g*, das sind 2%, des Kaseïns und 13% dessen Gesamtstickstoffs ausgetreten.

Bei einem zweiten Versuch wurden in derselben Weise 0·3776 *g* Kaseïn mit 0·6 *g*, also viel mehr Natriumnitrit behandelt. Gas über Kalilauge war

Digitized by Google

108 cm^3, nach Absorption mit Vitriol 10·8 cm^3 bei 26° und 731 mm Druck. Daraus berechnet sich 1·5% Stickstoff, auf das Kaseïn berechnet: 9·9% des Gesamtstickstoffs.

Da das Desamidokaseïn fast denselben Stickstoffgehalt hat wie das Kaseïn, kann der hohe Betrag von abspaltbarem Stickstoff nur auf sekundäre Reaktionen zurückgeführt werden.

Auch bei anderen Proteïden fanden wir einen so hohen Betrag von gasometrisch aufgefangenem Stickstoff.

Desamidokaseïn ist hell gelbbräunlich, mitunter aber auch dunkler. Frisch dargestellt und noch feucht ist es meist heller gelb gefärbt, beim Trocknen verschwindet der gelbe Farbenton und tritt die bräunliche Färbung hervor.

Es gibt weder Biuretreaktion noch die Millon'sche Reaktion und unterscheidet es sich vom unveränderten Kaseïn auch durch die erheblich verringerte Löslichkeit in Alkalien und Säuren. Die Liebermann'sche Reaktion mit konzentrierter Salzsäure tritt ein, jedoch mit entschiedener Braunfärbung der Flüssigkeit. Erst nach längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure ist kein Unterschied mit Kaseïn mehr wahrzunehmen.

Das Desamidokaseïn löst sich in verdünnter Natronlauge schwierig mit gelbbrauner Farbe auf, bei weiterem Zusatz von Lauge erstarrt die Flüssigkeit zu einer bräunlichen Gallerte, welche wohl als das Natronsalz anzusehen ist.

Hydrolyse des Desamidokaseïns.

170 g wurden mit 1275 cm^3 36 prozentiger Salzsäure am kochenden Wasserbade 12 Stunden lang hydrolysiert, von der überschüssigen Säure durch Destillation unter vermindertem Druck größtenteils befreit und mit Wasser auf 500 cm^3 verdünnt. Es wurde sodann fünfmal, im ganzen mit 1200 cm^3 Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ 1·52 g Rückstand, der im wesentlichen aus Oxalsäure bestand, was durch die Bildung des unlöslichen Kalksalzes ermittelt wurde. Kleine Mengen von Oxalsäure traten auch auf, als Kaseïn als solches mit Salzsäure hydrolisiert und, wie oben beschrieben, behandelt wurde.

Das durch Ausäthern von der Oxalsäure befreite Hydrolysierungsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert und dabei


Digitized by Google

sechs Destillate von je zirka 500 cm^3 aufgefangen. Sie reagierten sauer und enthielten Salzsäure.

Die sauren Lösungen wurden mit gefälltem reinen Kalziumcarbonat neutralisiert und eingedampft. Dabei wurden sehr geringe Mengen kristallisierender Substanzen erhalten, die sich als anorganisch erwiesen.

1 *kg* Kaseïn wurde auf Desamidokaseïn verarbeitet und dieses (700 *g*) in fünf Teilen mit je 1·5 *l* rauchender Salzsäure durch 12 Stunden auf kochenden Wasserbädern hydrolysiert. Im Vakuum wurde der größte Teil der Salzsäure abdestilliert, dann der übrigbleibende Sirup mit 3 *l* 96prozentigem Alkohol aufgenommen und mit Salzsäuregas verestert. Nach Wiederholen dieser Operation mit absolutem Alkohol wurden die in Äther löslichen Ester nach dem von Fischer[1] angegebenen Verfahren abgetrennt und unter vermindertem Druck fraktioniert destilliert. Destilliert wurde zunächst aus dem Wasser-, dann aus dem Ölbade; die Vorlage wurde mit Äther und fester Kohlensäure gekühlt. Die vereinigten Ätherrückstände wogen 284 *g*. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

	Druck	Temperatur	Gewicht
I	32 *mm*	bis 35°	27 *g*
II	21	35 bis 55°	14
III	12	55 » 80	17
IV	12	80 » 90	75
V	16	90 » 110	15
VI	20	110 » 120	7
VII	20	120 » 130	4

Summe der destillierten Ester...... 159 *g*

Rückstand...................... 80 *g*

E. Fischer[2] erhielt aus 1 *kg* Kaseïn folgende Fraktionen bei 10 *mm* Druck:

[1] E. Fischer, Zeitschrift für physiol. Chemie, *33*, 151.

[2] E. Fischer, ebenda, *33*, 155.

Digitized by Google

		Aus Desamidokaseïn berechnet sich für 1000 Teile	
40 bis 55°	14 g	bis 35°	38 g
55 » 65	14	35 » 55	20
65 » 80	25	55 » 80	25
80 » 85	165	80 » 90	107
85 » 110	18	90 » 100	21
110 » 120	40	110 » 120	10
120 » 130	28	120 » 130	6
130 » 160	8		
Summe	312 g		227 g

Wenn man in Rücksicht zieht, daß die von E. Fischer angegebenen Ausbeuten nur bei ganz besonders sorgfältigem Arbeiten zu erzielen sind und in der Regel nicht erreicht werden, so kommt die Minderausbeute beim Desamidokaseïn nicht besonders in Betracht. Die relativen Mengen stehen im wesentlichen in Übereinstimmung.

Die so erhaltenen Esterfraktionen wurden kochend verseift, und zwar I bis III durch sechsstündiges Kochen mit Wasser, IV und V mit überschüssigem Baryumhydroxyd.

Esterfraktion I.

Sie enthielt überwiegend Alkohol und Äther. Die nach dem Verseifen mit 135 *cm*³ Wasser eingedampfte Lösung hinterließ einen kristallisierenden Rückstand von 1·7 *g*.

Dieser wurde in der dreifachen Menge absoluten Alkohols gelöst und mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigt.[1] Beim Stehenlassen in Eis zeigte sich aber nur äußerst geringe Kristallisation, die nicht einmal zur Bestimmung des Schmelzpunktes ausreichte, wodurch das Fehlen erheblicherer Mengen von salzsaurem Glycocollester erwiesen erscheint. Vermutlich war Alanin der Hauptbestandteil. Durch einen Unfall war die weitere Untersuchung unmöglich geworden.

Esterfraktion II.

Sie wurde mit 70 *cm*³ Wasser verseift. Die eingedampfte Lösung hinterließ 3 *g* Kristalle, die, umkristallisiert, eine Kristallisation von 282° Schmelzpunkt gaben, die sich, ins Kupfersalz verwandelt, durch ihre Schwerlöslichkeit als Leucin erwies.

[1] Nach E. Fischer, Zeitschrift für physiol. Chemie, *35*, 230.

Digitized by Google

Aus den Mutterlaugen des Leucins gelang es, nach Verwandeln in Kupfersalze durch fraktionelles Eindampfen ein in Alkohol nicht lösliches Kupfersalz zu erhalten, dessen Analyse sich dem für Pyrrolidincarbonsäure berechneten Werte nähert.

0·1265 *g* gaben 0·0371 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_4Cu$
Cu	23·43	22·5

Dem Alaninkupfer ähnliche Fraktionen wurden nicht aufgefunden.

Esterfraktion III.

Nach Verseifen mit 125 cm^3 Wasser wurden durch fraktioniertes Eindampfen fünf Kristallisationen erhalten, deren Schmelzpunkte und Mengenverhältnisse folgende waren:

I	II	III	IV	V
270°	275°	257°	256°	248°
0·5 *g*	2·7 *g*	4·6 *g* (III + IV)		0·8 *g*

Die Fraktionen II, III mit IV und endlich V wurden durch Kochen mit gefälltem CuO in Kupfersalze verwandelt.

Aus II ergab sich durch fraktionelles Eindampfen der Lösung Leucinkupfer als schwerstlöslicher Bestandteil.

0·3166 *g* gaben 0·5750 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_{12}H_{24}O_2N_4Cu$
Cu	18·93	19·65

In den vereinigten Fraktionen III und IV fand sich als schwerstlöslicher Körper Leucinkupfer, das durch fraktionelles Eindampfen entfernt wurde. Als die Mutterlauge davon zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung eingedampft wurde, ergab sich ein dunkelblaues Kupfersalz von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Isoleucinkupfers.

Digitized by Google

0·3098 *g* gaben 0·0760 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_{12}H_{24}N_2O_4Cu$
Cu	19·60	19·65

Aus den Mutterlaugen des Leucins wurden nach Entfernen der alkohollöslichen Anteile in Wasser leichter lösliche Kupfersalze erhalten, von denen zwei nahestehende Fraktionen in ihrer Zusammensetzung sich dem aminovaleriansauren Kupfer nähern.

I. 0·1064 *g* gaben 0·0279 *g* CuO.
II. 0·1870 *g* gaben 0·0512 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Gerechnet für $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$
	I	II	
Cu	20·95	21·87	21·51

Das 21·8% enthaltende Kupfersalz gab nach Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen eine Kristallisation, deren Analysenzahlen sich denen der Aminovaleriansäure nähern. Weitere Reinigung war hier bei den geringen Substanzmengen unmöglich.

0·1497 *g*. getrocknet, gaben 0·2770 *g* CO_2 und 0·1240 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_5H_{11}NO_2$
C	50·70	51·28
H	9·31	9·40

Aus Fraktion V wurde ein dem pyrrolidincarbonsauren Kupfer ähnelndes, in Alkohol lösliches Kupfersalz erhalten.

0·2602 *g* gaben 0·0751 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_{10}H_{16}N_2O_4Cu$
Cu	23·06	22·5

Digitized by Google

Esterfraktion IV.

Sie wurde mit 110 *g* $Ba(OH)_2$, gelöst in 1000 *cm*^{3} H_2O, verseift, das Baryum mit Schwefelsäure genau entfernt und sodann fraktionell eingedampft.

Die recht erheblichen Kristallisationen erwiesen sich durch Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit als Leucin. Die Mengen betrugen 22 *g* vom Fp. 276°, der nach Umkristallisieren aus Wasser auf 280° stieg, 11 *g* vom Fp. 269° und verschiedene Fraktionen in der Gesamtmenge von 5 *g* aus den Mutterlaugen von etwas niedrigeren Schmelzpunkten 269 bis 252°.

Die Hauptfraktion des Leucins wurde ins Chlorhydrat verwandelt und dieses dreimal aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Es hatte exsikkatortrocken den Schmelzpunkt 218°.

0·2774 *g* gaben 0·2373 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_6H_{14}NO_2Cl$
Cl............	21·15	21·15

In Salzsäure von 23·66% wurden bei einer Konzentration von 6·488 *g* in 100 *cm*^{3} Lösung und einer Dichte von 1·103 im Dezimeterrohr bei Natriumlicht eine Drehung von +1·067° gefunden:

$$[\alpha]_D = +14·57°.$$

Schulze und Boßhard[1] geben $[\alpha]_D = +17·3°$ an. Das geringere Drehungsvermögen dürfte durch die Anwesenheit von Racemkörper in der untersuchten Substanz herrühren.

Auch die Esterfraktion V enthielt größere Mengen von Leucin.

Bei Fraktion VI und VII wurde von einer weiteren Untersuchung wegen zu geringer Substanzmengen abgesehen.

Die Untersuchung der in Äther löslichen Ester des Desamidokaseïns ergab im wesentlichen also dieselben Resultate, die E. Fischer beim Kaseïn selbst gefunden hat.

---

[1] Schulze und Boßhard, Zeitschrift für physiol. Chemie, *10*, 140.

Digitized by Google

Das Gemisch von Kaliumcarbonat, Natronlauge und ätherunlöslichen Estern, das nach dem Entfernen der ätherlöslichen Ester zurückblieb, wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und stark eingedampft, das auskristallisierte Chlorkalium und Chlornatrium auf Leinwand scharf abgesaugt, mehrmals mit Alkohol angerieben, wieder abgesaugt und dieses Verfahren so lange fortgesetzt, bis fast keine organische Substanz in den Salzmassen nachweisbar war. Die vereinigten Filtrate gaben nach weiterem Konzentrieren erneute Kristallisationen anorganischer Natur, die ebenso entfernt wurden.

Schließlich wurde im Vakuum stark eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nach längerem Erwärmen mit der durch einen Vorversuch ermittelten Menge von Phosphorwolframsäurelösung in der Hitze vollständig ausgefällt. Es waren 4400 *cm*³ 50 prozentiger Phosphorwolframsäure notwendig. Der Niederschlag wog feucht 2280 *g*.

Nach dem Erkalten wurde vom ölig ausgeschiedenen Phosphorwolframat abgegossen, die Lösung stark eingedampft und nochmals mit 1500 *cm*³ 50 prozentiger Phosphorwolframsäure gefällt. Die Fällung betrug feucht 755 *g*.

Aus dem Filtrat der letzten Fällung wurde die Phosphorwolframsäure mit Baryumhydroxyd, dieses mit Kohlendioxyd entfernt.

Das abfiltrierte Baryumphosphorwolframat und Baryumcarbonat wurde zweimal mit je $1^1/_2$ *l* 10prozentigem Ammoniak ausgekocht, wobei nach Eindampfen nicht kristallisierende Sirupe erhalten wurden, welche mit Millon'schem Reagens keine Färbung gaben; Tyrosin ist also nicht vorhanden.

Das Filtrat von den Barytniederschlägen ergab, eingedampft, eine Kristallisation, welche die Tyrosinreaktion mit Millonschem Reagens wieder nicht gab. Die Kristallisation wurde mit Wasser angerieben, abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Sie hatte die Eigenschaften von Leucin. Der Schmelzpunkt lag bei 279°.

Das Filtrat dieser letzten Kristallisation wurde nun ganz in derselben Weise weiter behandelt, wie es der eine von uns für die Gewinnung von Kaseïn und Kaseansäure angegeben hat.

Digitized by Google

Die chlorhältigen Kupfersalze ließen sich unschwer in einen durch Alkohol relativ leicht fällbaren Anteil von blaugrüner Farbe und in einen in verdünntem Weingeist ziemlich leicht, nicht aber in absolutem Alkohol löslichen von laubgrüner Farbe zerlegen, die durch fraktioniertes Umfällen weiter gereinigt wurden, wobei nicht unerhebliche Mengen von in Wasser sehr schwer löslichen Kupfersalzen abgetrennt wurden.

Aus dem blaugrünen Kupfersalz wurden nach Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff und der Salzsäure mit Silberoxyd und Konzentrieren zum dünnen Sirup 3*g* einer Kristallisation erhalten, die in den Eigenschaften mit der Kaseansäure übereinstimmt und aus dem laubgrünen Kupfersalz nach derselben Behandlung 3·5*g* einer Kristallisation von den Eigenschaften der rohen Kaseinsäure.

Die Mutterlaugen lieferten bei freiwilliger Verdunstung weitere Mengen.

Untersuchung auf die Histonbasen.

Diese wurde nach dem von Kossel und Kutscher angegebenen Verfahren[1] einmal bei Salzsäure- und einmal bei Schwefelsäurehydrolyse durchgeführt. In beiden Fällen wurde äußerst wenig Arginin und gar kein Lysin erhalten. Im Gange der Untersuchung zeigten sich sonst keine weiteren Unterschiede mit dem gewöhnlichen Kasein, das zum Vergleich derselben Untersuchung unterzogen wurde.

20*g* Desamidokasein wurden mit Salzsäure wie gewöhnlich hydrolysiert, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit 50prozentiger Phosphorwolframsäure in der Kälte vollständig ausgefällt. Der erhaltene Niederschlag bildete eine zähe, amorphe Masse von dunkelbrauner Farbe, die mit fünfprozentiger Schwefelsäure öfters angerieben und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen wurde. Das Phosphorwolframat wurde in üblicher Weise mit Barythydrat zersetzt, der überschüssige Baryt mittels Kohlendioxyds entfernt. Das erhaltene Filtrat wurde nun auf Histonbasen verarbeitet.

---

[1] A. Kossel und F. Kutscher, Zeitschrift für physiol. Chemie, *31*, 165 (1900) und *38*, 39 (1903).



Die Arginin enthaltende Lösung wurde mit Salpetersäure neutralisiert, eingedampft, der Rückstand im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, als Argininnitrat gewogen und in Rechnung gezogen.

Das Histidin war schließlich im Wege der Fällung durch Merkurisulfat gereinigt worden.

Die Basen, welche aus dem »Lysinphosphorwolframat« abgeschieden wurden, gaben mit alkoholischer Pikrinsäure keine Kristallisation.

Es resultierten Argininnitrat 0·09249 *g*, rohes Histidinchlorid 0·3200 *g* als Abdampfrückstand und Lysinpikrat 0 *g*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	In Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, p. 43, für Kaseïn angegebene Werte
Arginin	0·33	4·8
Histidin	1·09	2·6
Lysin	—	5·8

Ganz dasselbe negative Resultat trat ein, als die Hydrolyse mit Schwefelsäure vorgenommen wurde.

50 *g* Desamidokaseïn, aus fettfreiem Kaseïn dargestellt und mit Alkohol ausgekocht, wurden mit 150 *g* H_2SO_4 und 300 *g* H_2O durch 14 Stunden am Rückflußkühler gekocht, aus der mit Wasser verdünnten Lösung die Hauptmenge der Schwefelsäure mit reinem Ätzbaryt gefällt und das Filtrat auf die Histonbasen verarbeitet. Die Arginin enthaltende Lösung wurde mit $^1/_5$ normaler Salpetersäure genau neutralisiert. Aus der verwendeten Menge HNO_3 wurde das vorhandene Arginin berechnet.

Es ergaben sich 0·301 *g* Arginin, 0·9299 *g* rohes Histidinchlorid als Abdampfrückstand und 0 *g* Lysinpikrat.

In 100 Teilen:

Arginin	0·602
Histidin	1·27
Lysin	—

Das auf Lysin zu untersuchende Phosphorwolframat betrug feucht 102 *g*. Der aus dem zersetzten Phosphorwolframat erhaltene Sirup wog 8·5 *g*. Dieser wurde durch Verdünnen mit

Digitized by Google

Wasser auf 50 cm^3 gebracht. Die Hälfte, d. i. 25 cm^3, wurden mit 5 *g* Pikrinsäure in zirka fünfprozentiger alkoholischer Lösung versetzt, wobei eine Fällung nicht eintrat. Die Lösung wurde nun am Wasserbad verdampft und der zurückbleibende Sirup mit zirka 300 cm^3 Äther gefällt. Von dem ausgeschiedenen Öl wurde der Äther abgegossen und das Öl mit Alkohol behandelt, wobei es fast völlig in Lösung ging, wodurch die Abwesenheit von Lysinpikrat sichergestellt erscheint.

Der abgegossene Äther wurde abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb nun Pikrinsäure, die sich durch Löslichkeit und Aussehen unter dem Mikroskope als solche erwies.

Bei einem dritten Versuche mit 38 *g* Desamidokaseïn erfolgte der Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure zu der »Lysinfraktion« sukzessive.

Die alkoholische Lösung wurde jedesmal abdestilliert und der Sirup dann mit Benzol behandelt. Solange dieses amorph verdunstete, also keine freie Pikrinsäure enthielt, wurde dem in Benzol unlöslichen Sirup neue Mengen von alkoholischer Pikrinsäure zugefügt. Auch unter diesen Umständen war nicht die geringste Menge von Lysinpikrat aufzufinden. Bei einer partiellen Ausfällung mit Äther wurde dasselbe beobachtet. In die ätherleichterlöslichen Anteile ging in geringer Menge ein gut kristallisiertes Pikrat über, das anders kristallisiert wie das des Lysins, in Wasser und Alkohol auch viel leichter löslich ist und welches Ähnlichkeit hat mit einem Pikrat, das in analoger Weise aus desamidiertem Glutin entsteht.

Es wurde versucht, den Stoff, der bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Lysinrest im Kaseïn entsteht, zu fassen. Unter der allerdings unsicheren Annahme, daß er statt des Lysins in der Lysinfraktion des Kossel-Kutscher'schen Verfahrens vorkommt, wurde in dieser nachgesucht.

Aus 50 *g* desamidiertem Kaseïn wurden Histidin und Arginin nach Kossel-Kutscher entfernt, aus dem Filtrat in bekannter Weise das Phosphorwolframat ausgefällt (feucht 155 *g*), dieses in bekannter Weise zersetzt und die vom Baryt befreite Lösung stark eingedampft. Nach einiger Zeit begann eine Kristallisation. Es wurde mit verdünntem Alkohol angerieben, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Die Kristallisation betrug 5 *g*.

Digitized by Google

Nach öfterem Umkristallisieren aus Wasser erwies sie sich als Leucin, das infolge geringer Verunreinigungen, die sich nicht entfernen ließen, bei den Analysen nur Näherungswerte ergab.

0·1348 *g* gaben 0·2670 *g* CO_2 und 0·1178 *g* H_2O.
0·1170 *g* gaben 13·5 *cm*³ N über 33 prozentiger KOH, $t = 20°$, $B = 740$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_6H_{13}NO_2$
C	54·02	54·95
H	9·78	9·92
N	12·89	10·68

Die Mutterlauge vom Leucin wurde nun durch Kochen mit CuO in Kupfersalze verwandelt. Es entstand eine tief dunkelgrüne Lösung, die mit Alkohol eine Fällung grün gefärbten Kupfersalzes gab. Durch wiederholtes Lösen in Wasser, Abfiltrieren von braunen unlöslichen Kupfersalzen und Fällen mit Alkohol wurde schließlich ein grünes Kupfersalz erhalten, das in kaltem Wasser sich langsam, aber recht leicht löste und in rundlichen Platten kristallisierte. Nach den Analysen dürfte ein Gemisch vorliegen.

0·1992 *g* gaben 0·3132 *g* CO_2, 0·0966 *g* H_2O und 0·0456 *g* CuO.
0·1433 *g* gaben 14·6 *cm*³ N bei $t = 17·5°$, $B = 732$ *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden
C	42·88
H	5·42
Cu	18·29
N	10·13

Als ganz dasselbe Verfahren mit unverändertem Kaseïn wiederholt wurde, entstand nach Abscheiden des Lysins nur eine geringe, lichtblau gefärbte, an Leucinkupfer erinnernde Fällung.

Der Rest des erwähnten grünen Kupfersalzes, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, gab beim Eindunsten eine Kristallisation, die, mit konzentrierter Salzsäure verrührt, sich noch vermehrte.

Digitized by Google

In der Erwartung, in dieser Art zu definierten Verbindungen zu kommen, wurde das bei der Hydrolyse von 700 *g* Desamidokaseïn erhaltene Phosphorwolframat, ohne erst Histidin und Arginin zu entfernen, auf das erwähnte Kupfersalz verarbeitet.

Es wurde in Alkohol gelöst und in vier Portionen mit im ganzen 3420 *g* Ätzbaryt in sehr verdünnter Lösung zerlegt, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat eingedampft.

Die erhaltene Lösung wurde nun 3 Stunden lang mit einem Überschuß von $CuCO_3$ und $Cu(OH)_2$ gekocht; nach Abfiltrieren resultierte ein tief dunkelgrünes Filtrat, das stark eingedampft wurde. Nun wurde mit 96prozentigem Alkohol gefällt, das ausgefällte Kupfersalz in Wasser gelöst und von nicht unbedeutenden Mengen eines dunkelbraunen amorphen Kupfersalzes abfiltriert und wiederholt mit Alkohol gefällt.

Die alkoholischen Filtrate gaben nach sehr starkem Eindampfen mit absolutem Alkohol neuerliche Fällungen, die weiter umgefällt wurden.

Die nahestehenden Fällungen wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat vom Schwefelkupfer stark eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure angerührt.

Nach längerem Stehen war reichliche Abscheidung von Kristallen eingetreten. Diese wurden abgesaugt und zweimal aus konzentrierter Salzsäure umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Die Substanz erwies sich als salzsaure Glutaminsäure vom Schmelzpunkt 205 bis 210° (bei 208° starke Gasentwicklung). Zu den Analysen wurde im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet.

0·1541 *g* gaben 0·1836 *g* CO_2 und 0·0789 *g* H_2O.
0·2508 *g* gaben 17·5 cm^3 N über 33prozentiger Lauge, $t = 16°$, $B = 725$ *mm*.
0·1328 *g* gaben 0·1004 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Gerechnet für $C_5H_{10}NClO_4$
C	32·49	—	—	32·69
H	5·73	—	—	5·45
N	—	7·78	—	7·63
Cl	—	—	19·36	19·35

Digitized by Google

0·5 *g* wurden genau mit Ag_2O entchlort und ins Kupfersalz verwandelt, das ziemlich schwer löslich war. Die freie Säure schmolz bei 200°.

Aus den alkoholischen Filtraten der Kupfersalze gelang es, durch neuerliches Fällen mit stärkerem Alkohol neuerliche Mengen von Kupfersalz zu erhalten, die, zersetzt, Kristallisationen von unreinem Leucin vom Schmelzpunkt 269° ergaben.

Bestimmung der Glutaminsäure.

Um die Menge der entstehenden Glutaminsäure festzustellen, wurden je 30 *g* desamidiertes und unverändertes Kaseïn mit Salzsäure hydrolysiert, klar filtriert, die Filtrate auf je 50 cm^3 gebracht und unter Eiskühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Die bei längerem Stehen im Eis ausgeschiedenen Kristallisationen wurden mit eiskaltem Alkohol angerührt, abgesaugt und dann durch Entfärben mit Tierkohle und Umkristallisieren aus Salzsäure gereinigt. Beide hatten den Schmelzpunkt 204°.

Die aus dem Desamidokaseïn erhaltene Verbindung gab bei der Chlorbestimmung folgenden Wert.

0·1439 *g* gaben 0·1126 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Gerechnet für $C_5H_{10}NClO_4$
Cl	19·35	19·35

Aus 30 *g* käuflichen Kaseïn (Hammarsten) wurden von salzsaurer Glutaminsäure als Rohkristallisation 4·55, aus derselben Menge desamidierten Kaseïns 2·9 *g* erhalten. Auf Glutaminsäure berechnet, ist die Ausbeute in Prozenten beim Kaseïn 12%, beim desamidierten 7·7%, also nur wenig geringer.

In wässeriger Lösung drehte das Chlorhydrat aus desamidiertem Kaseïn bei einer Konzentration von 9·727 *g* in 100 cm^3 Lösung und einer Dichte von 1·0334 um 2·416°:

$$[\alpha]_D = +24 \cdot 03°.$$

Digitized by Google

Scheibler[1] gibt für salzsaure Glutaminsäure in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = +20 \cdot 4°$ an.

Bestimmung des abspaltbaren Ammoniaks.

50 *g* desamidiertes Kaseïn (fettfrei) wurden mit 150 *g* konzentrierter Schwefelsäure und 300 *g* Wasser durch 14 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die erhaltene Lösung wurde von Schwefelsäure größtenteils befreit und genau auf einen Liter gebracht. 50 cm^3 dieser Flüssigkeit wurden zur Bestimmung des Ammoniaks mit ausgeglühtem Magnesiumoxyd destilliert. Vorgelegt waren 10 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure. Durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge (verbraucht wurden 73·95 cm^3) ergaben sich 0·04429 *g* NH_3.

In 100 Teilen:

NH_3.......... 1·77.

Bei einem mit unverändertem Kaseïn in gleicher Weise ausgeführten Versuch, bei welchem 79·78 cm^3 $^1/_{10}$ normale NaOH zum Zurücktitrieren nötig waren, ergaben sich 0·03437 *g* NH_3.

In 100 Teilen:

NH_3.......... 1·38.

---

[1] Berl. Ber., *17*, 1728.

Digitized by Google

Über das Desamidoglutin

von

Zd. H. Skraup,
w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kaseïn hat gezeigt,[1] daß dieses hiebei eine Veränderung erleidet, die sich schon in der Zusammensetzung, am auffälligsten aber nach der Hydrolyse, und zwar darin zeigt, daß nach dieser zwar die meisten Aminosäuren nachzuweisen sind, wie sie sonst aus dem ursprünglichen Kaseïn entstehen, nicht aber das Tyrosin (vielleicht auch Alanin) und daß von den Diaminoverbindungen Histidin in anscheinend unveränderter Menge, Arginin in verminderter auftreten, das Lysin aber gar nicht auftritt. Die Reaktion ist infolge dieses, für die Konstitution des Kaseïns nicht unwichtigen Resultates auf andere Proteïne ausgedehnt worden. In dieser Mitteilung soll über ähnliche Versuche mit dem Glutin berichtet werden.

Wird Glutin mit salpetriger Säure behandelt, so geht es anscheinend ohne wesentliche Gewichtsänderung in einen Stoff, das Desamidoglutin, über, das ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt wie das Glutin, welches aber keine Klebkraft besitzt. Es gibt die Biuretreaktion ebenso intensiv wie das Glutin, nur mehr rotstichig. Der Schwefelgehalt ist ungefähr auf ein Drittel reduziert, das Verhältnis zwischen Kohlenstoff,

---

[1] Skraup und Hörnes, Monatshefte für Chemie, 1906.

Digitized by Google

Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff aber nicht wesentlich anders wie im Glutin.

Nach der Hydrolyse mit Salzsäure sind ätherlösliche Säuren mit Sicherheit nicht nachweisbar, nur Oxalsäure scheint entstanden zu sein.

Auf die Monoaminosäuren wurde nicht besonders untersucht, daß Glycocoll in großen Mengen vorhanden ist, war aber leicht nachzuweisen.

Bei der Untersuchung auf Histonbasen wurde Histidin und Arginin aufgefunden, Lysin aber nicht. Es ist das also derselbe negative Befund wie beim Kaseïn. Aus dem Phosphorwolframat, welches bei Ausführung des Kossel-Kutscherschen Verfahren sonst das Lysin enthält, ließ sich statt des Lysinpikrates ein anderes, sehr gut kristallisierendes Pikrat erhalten, welches unbedingt von jenem verschieden ist, welches bei wiederholtem Umkristallisieren weder im Schmelzpunkte noch in der Zusammensetzung wesentliche Änderungen zeigte, welches aber doch ein Gemisch sein dürfte. Die Analysen stimmen zwar am besten auf ein Pikrat einer Aminovaleriansäure, nach Zerlegung mit Schwefelsäure und Abscheidung der Pikrinsäure kristallisierte aber ein Gemisch mehrerer Substanzen, von welchen die eine bei 252°, eine andere aber bei etwa 220° schmilzt und von denen die höher schmelzende die Zusammensetzung einer Oxyaminovaleriansäure hat. Es werden Untersuchungen in größerem Maßstab ausgeführt, um diese Unsicherheit zu beheben. Mit einiger Sicherheit läßt sich aber doch schon annehmen, daß auch im Glutin der Lysinrest mit anderen Resten derart kombiniert ist, daß zum wenigsten eine Aminogruppe frei beweglich ist.

Experimenteller Teil.

200 *g* Gelatine (Merck, Goldmarke) wurden in 1 *l* Wasser heiß gelöst, sodann mit einem zweiten Liter Wasser verdünnt, abgekühlt, eine Lösung von 200 *g* Natriumnitrit in 1 *l* Wasser zugefügt und endlich 140 *g* Eisessig allmählich eingegossen. Es trat mäßige Gasentwicklung ein, der lose verstopfte Kolben blieb über Nacht stehen. Die anfänglich rötlichbraun gewordene

Digitized by Google

Flüssigkeit war am Morgen lichter und ausgesprochen mehr gelb gefärbt.

Die nahezu völlig klare Lösung wurde 2 Stunden am Wasserbad erwärmt; die beim Erwärmen lebhafter gewordene Gasentwicklung war dann fast beendet.

Bei einem Vorversuche zeigte sich, daß eine konzentrierte Lösung von Ammonsulfat relativ leicht ausfällt. Entsprechend den dabei ermittelten Mengen wurde die Reaktionsflüssigkeit auf 1 *kg* festes Ammonsulfat gegossen und dieses durch Umrühren zur Lösung gebracht. Dabei tritt sehr lebhaftes Schäumen ein, bei vorsichtigem Zugießen ist das Übersteigen aber leicht zu vermeiden. Es scheidet sich ein zähes, lichtgelbes Harz ab; beim Umrühren tritt fast völlige Klärung ein und die Flüssigkeit gibt bei weiterem Eintragen von Ammonsulfat eine so geringe Trübung, daß auf die Gewinnung dieses Restes verzichtet werden kann.

Das halbfeste Harz wurde zerteilt, auf Leinwand filtriert und, um anhängendes Nitrit zu entfernen, in 400 cm^3 warmen Wassers gelöst und in dieses neuerlich 200 *g* Ammonsulfat eingetragen. Das Ausgefällte wurde in 500 *g* Wasser gelöst und nun 300 *g* Ammonsalz eingetragen. Fällungen mit anderen Salzen sind viel geringer, es wurde deshalb auf eine vollständige Entfernung von Ammonsulfat für Zwecke der Hydrolysierung verzichtet.

Für die Analyse wurde die Darstellung mit 10 *g* Gelatine wiederholt, die Ausfällung mit Ammonsulfat im ganzen viermal vorgenommen und die letzterhaltene Fällung in etwa 400 cm^3 kalten Wassers gelöst, mit mehrfach umkristallisiertem Ätzbaryt vermischt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, und dann Kohlendioxyd eingeleitet.

Das Gemenge von Baryumsulfat und Carbonat setzte sich nur zum geringsten Teile zu Boden, Filtrieren erwies sich als ganz unmöglich. Das Gefäß wurde, um Ammoniak und Ammoniumcarbonat möglichst schonend zu entfernen, über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht. Aber auch nach einwöchentlichem Stehen war weder Klärung eingetreten noch Filtration möglich. Die im Vakuum auf die Hälfte konzentrierte Flüssigkeit wurde nun bei sehr gelinder Wärme soweit ein-

Digitized by Google

gedunstet, bis eine Probe mit etwa dem doppelten Volum Alkohol vermischt, in der Hitze gerade noch klar war, beim Erkalten aber eine harzige Fällung gab. Als nun die ganze Menge rasch fast bis zum Kochen erhitzt und Alkohol in dem genannten Verhältnisse zugefügt wurde, trat beim Erkalten völlige Klärung ein und die hellgelbe Flüssigkeit ließ sich vom Bodensatz abgießen. Sie wurde in einer Platinschale bei gelinder Wärme zum Sirup gedampft, der über Schwefelsäure im Vakuum bald hart und leicht zerreiblich wurde.

Die erste Fällung wurde in Wasser wieder aufgelöst, die Fällung mit Alkohol wiederholt und so im ganzen vier Fraktionen erhalten, die fast die ganze Menge der organischen Substanz enthielten. In der Reihenfolge, in der sie erhalten wurden, sollen sie mit 4, 3, 2 und 1 bezeichnet werden, wobei 1 die schwerstlösliche Fraktion, 4 die leichtestlösliche ist. Die vier Fällungen hatten das Gesamtgewicht von 10·7 *g*. Der Wassergehalt beträgt etwa 10%. Es geht demnach die Gelatine fast vollständig in die Desamidoverbindung über, während dieses beim Kaseïn nicht der Fall ist. Vermutlich spielt beim Kaseïn die Kohlenhydratgruppe dabei mit.

Alle vier waren hellbräunlichgelbe, amorphe Harze, die zerrieben ein fast ungefärbtes Pulver gaben. Sie ließen sich erst durch langandauerndes Trocknen auf 125° im Vakuum auf konstantes Gewicht bringen.

Fraktion 4:

0·2470 *g* gaben 38·8 cm^3 N bei 16·5° und 734·5 *mm*.

Fraktion 3:

0·1729 *g* gaben 25·8 cm^3 N bei 16·5° und 730·5 *mm*.
0·1719 *g* gaben 0·3188 *g* CO_2 und 0·1043 *g* H_2O.

Fraktion 2:

0·2717 *g* gaben 40·6 cm^3 N bei 17° und 733 *mm*.
1·0056 *g* gaben 0·0106 *g* $BaSO_4$.

Fraktion 1:

0·2540 *g* gaben 37·2 cm^3 N bei 17·5° und 731 *mm*.
0·1664 *g* gaben 0·3094 *g* CO_2 und 0·1077 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	1	2	3	4
C	50·72	—	50·58	—
H	7·24	—	6·48	—
N	16·67	16·96	—	17·88
S	—	0·14	—	—

Unter der Annahme, daß ein einheitlicher schwefelhältiger Stoff vorliegt und nicht etwa ein Gemisch eines schwefelhältigen und eines schwefelfreien, berechnet sich das Atomverhältnis

$$C_{1089}H_{1669}N_{297}O_{391}S.$$

Aus dem Mittel der für Glutin in dem Cohnheim'schen Buch angeführten Analysen ist das Atomverhältnis für Glutin

$$C_{290}H_{489}N_{92}O_{117}S.$$

Läßt man den Schwefel außer Betracht und berechnet das Atomverhältnis auf N = 1, so ergibt sich für

Desamidoglutin ... $C_{3\cdot51}H_{5\cdot71}O_{1\cdot32}N_1$,
Glutin........... $C_{3\cdot23}H_{5\cdot31}O_{1\cdot27}N_1$.

Eine auffallende Veränderung ist deshalb — vom Schwefelgehalt abgesehen — nicht eingetreten und es wäre auch der Name Desamidoglutin nicht gerechtfertigt, wenn nicht die hydrolytische Spaltung Anhaltspunkte geben würde, daß in einer bestimmten Richtung doch Desamidierung angenommen werden kann.

Das Desamidoglutin löst sich in Wasser sehr leicht, ein Aufquellen ist dabei nicht zu beachten. Der wässerigen Lösung gehen auch klebrige Eigenschaften so gut wie ab. In Weingeist ist es um so schwerer löslich, je stärker er ist.

Die wässerige Lösung aller vier Fraktionen gibt die Biuretreaktion gleich stark; sie ist nicht schwächer wie die des Ausgangsmaterials, nur spielt sie noch mehr ins Rotviolette.

Hydrolyse des Desamidoglutins.

Das, wie früher beschrieben, aus 200 *g* Gelatine erhaltene und durch wiederholtes Ausfällen mit Ammonsulfat gereinigte

Digitized by Google

Harz wurde in 600 *g* rauchender Salzsäure gelöst und 13 Stunden im kochenden Wasserbad erwärmt. Die Lösung wurde sodann im Vakuum eingedampft, auf 1 *l* wieder verdünnt und viermal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung sowohl wie die Ätherauszüge fluoreszieren stark, das unveränderte Glutin zeigte bei einem Parallelversuche diese Eigenschaft nicht. Der Rückstand der Ätherextrakte betrug bloß 0·3 *g*. Er zeigte Spuren von Kristallisation, beim Anrühren mit Wasser trat Harzabscheidung ein.

Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde auf ein Viertel eingedampft, wobei Ammonsulfat auskristallisierte. Es wurde das gleiche Volum Alkohol und das doppelte Volum Äther zugesetzt.

Die Ätheralkohollösung wurde abgedampft, wieder in Alkohol gelöst; es wurde nochmals mit Äther gefällt, der Ätheralkohol wieder abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und im Schacherl'schen Apparat anhaltend mit Äther extrahiert. Es gingen auch jetzt nur sehr geringe Mengen in den Äther, diese waren chlor- und stickstoffhältig. In einzelnen Fraktionen zeigten sich geringe Kristallisationen, die die Reaktionen der Oxalsäure gaben.

Die erste Ätheralkoholfällung löste sich, mit Alkohol übergossen, großenteils; das nicht gelöste ist Ammonsulfat.

Die alkoholische Lösung eingedampft und mit viel Alkohol angerührt, hinterließ jetzt 30 *g* einer Kristallisation, die durch Ätzbaryt und Kohlensäure vom beigemengten Ammonsulfat beziehlich überschüssigem Ätzbaryt befreit und dann zur Kristallisation gedampft wurde.

Nach mehrfachem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 234°.

Die Analyse bestätigte, daß Glycocoll vorliegt.

0·2565 *g* gaben 0·2989 *g* CO_2 und 0·1698 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	32·0	31·78
H	6·7	7·40

Digitized by Google

Die Rückstände der verschiedenen alkoholisch-ätherischen Lösungen wurden vereinigt und der nach dem Eindampfen hinterbleibende Rückstand auf 300 *cm*³ gebracht.

Ein Teil wurde mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, der Niederschlag mit 5% Schwefelsäure chlorfrei gewaschen, sodann in üblicher Weise zersetzt und dann dem Kossel-Kutscherschen Verfahren zur Trennung der Histonbasen unterworfen.

Parallel wurden dieselben Operationen mit einer gleichen Menge von Glutin, die gleichfalls mit Salzsäure hydrolysiert worden war, ausgeführt.

Die Untersuchung mit diesen zwei Phosphorwolframaten gab nun, was das Histidin und Arginin betrifft, keine besonders auffälligen Unterschiede, wohl aber was das Lysin betrifft.

Aus dem nicht desamidierten Glutin wurde in dem nach Abscheidung von Histidin und Arginin dargestellten Phosphorwolframate unschwer ein in Alkohol und Wasser schwerlösliches Pikrat von den charakteristischen Eigenschaften der Lysinverbindung erhalten, die 3 *g* wog. Es wurde aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es verpufft im Kapillarrohre bei 253°.

0·1821 *g* gaben 31 *cm*³ N bei 25° und 739 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
N	18·3	18·6

Aus desamidiertem Glutin ließ sich auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure in keiner Weise die dem Lysinpikrat charakteristische Kristallisation gewinnen.

Dafür erhält man unschwer ein anderes Pikrat, wenn man folgendermaßen verfährt.

Die aus 50 *g* Glutin herrührende, aus der Fällung mit Phosphorwolframsäure erhaltene »Lysinfraktion« wird in wenig Wasser gelöst, mit 60 *cm*³ einer 5% alkoholischen Pikrinsäure vermischt. Es fällt ein Harz aus, welches in Wasser recht leicht löslich ist, unter Umständen kristallisiert, aber bestimmt kein Lysinpikrat ist.

Digitized by Google

Die alkoholische Lösung wird abgegossen, stark konzentriert und noch warm mit Äther vermischt.

Es scheidet sich ein kanariengelbes, kristallinisch erstarrendes Harz ab. Die Alkoholäther-Mutterlauge, verdampft, liefert eine gleiche Kristallisation. Beide sind identisch und liefern, aus Wasser umkristallisiert, schöne, gelbe, dicke Prismen.

Die Darstellung dieser Verbindung läßt sich dadurch wesentlich vereinfachen, daß man, ohne erst nach dem Kossel-Kutscher'schen Verfahren Histidin und Arginin abzutrennen, die aus dem ursprünglich ausgefällten Phosphorwolframat durch Baryt freigemachte Aminoverbindung direkt in die Pikrate überführt.

Die aus 15 Teilen Desamidoglutin erhaltenen Diaminoverbindungen wurden mit Wasser zum Sirup verrührt, 44 cm^3 $5^0/_0$ alkoholische Pikrinsäurelösung zugesetzt und vollständig eingedampft. Man fügt unter Umrühren Alkohol zu, so lange sich noch ein in Alkohol schwer lösliches Harz abscheidet. Die abgegossene alkoholische Lösung wird konzentriert und mit etwa dem gleichen Volum Äther vermischt. Das ausfallende Öl erstarrt meist zu dem gesuchten Pikrate. Wenn das nicht der Fall ist, so tritt nach dem Abdestillieren des Ätheralkohols Kristallisation ein. Die Kristalle werden mit etwas Wasser angerührt und von der Mutterlauge abgesaugt. Diese scheidet, mit Wasser verdünnt, ein Öl ab. Die überstehende Flüssigkeit, abermals konzentriert, gibt eine neue Kristallisation.

Das erst abgeschiedene, in Alkohol nicht lösliche Öl kristallisiert nach einiger Zeit, wenn es in sehr verdünntem Alkohol gelöst wird. Es dürfte Argininpikrat sein.

Das in Rede stehende Pikrat ist, durch öfteres Umkristallisieren aus Wasser gereinigt, von reingelber Farbe. Es bildet bei rascher Kristallisation spröde, zugespitzte Nadeln, bei langsamer dicke Prismen. In Wasser ist es in der Kälte ziemlich schwer, in der Hitze aber sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol.

Das Pikrat schmilzt nach einmaligem Umkristallisieren bei 145 bis 147° zu einer dicken, roten Flüssigkeit, nach viermaligem Umkristallisieren hatte sich der Schmelzpunkt auf 149 bis 150° erhöht. Auch die Zusammensetzung war fast ganz dieselbe geblieben.

Digitized by Google

Trotzdem ist es zweifelhaft, ob es einheitlich ist, da die nach Beseitigung der Pikrinsäure erhaltene Aminoverbindung ein Gemenge zweier Substanzen ist, deren Trennung bisher große Schwierigkeiten bereitete.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet. Substanz 1 ist einmal, 2 zweimal, 3 viermal aus Wasser umkristallisiert worden.

Substanz 1:

0·1464 *g* gaben 0·2014 *g* CO_2 und 0·0477 *g* H_2O.
0·2642 *g* gaben 39·2 *cm*³ N bei 18° und 729 *mm*.

Substanz 2:

0·1531 *g* gaben 0·2103 *g* CO_2 und 0·0503 *g* H_2O.

Substanz 3:

0·2124 *g* gaben 0·2964 *g* CO_2 und 0·0708 *g* H_2O.
0·2265 *g* gaben 31 *cm*³ N bei 18° und 739 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	1	2	3
C	37·52	37·46	38·06
H	3·67	3·67	3·72
N	16·69	—	15·61

Die Pikrinsäurebestimmung erfolgte derart, daß 3·1 *g* in Wasser gelöst, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure vermischt, die Pikrinsäure durch siebenmaliges Schütteln mit Äther extrahiert und die ätherischen Lösungen in einem tarierten Kolben bei gewöhnlicher Temperatur im Luftstrome verdampft, der Rückstand dann bei gelinder Wärme getrocknet wurde. Es hinterblieben 2·10 *g*, das sind rund 70% Pikrinsäure.

Die mit Äther erschöpfte Lösung wurde mit reinstem Ätzbaryt genau ausgefällt und zur Krystallisation gedampft. Die ausgeschiedenen Nadeln ließen sich durch Alkohol, in welchem sie sehr schwer löslich sind, von der Mutterlauge befreien, die bei wiederholtem Eindampfen weitere Kristallisationen lieferte. Der anfängliche Schmelzpunkt der ersten Kristallisation von etwa 218° hob sich allmählich auf 252°.

Digitized by Google

Sie reagiert neutral und kristallisiert in Blättern; die späteren Anschüsse reagieren alkalisch und bilden langgestreckte Prismen.

Die Analyse der höher schmelzenden, schwerer löslichen Substanz, getrocknet im Vakuum bei 100°, ergab:

0·0962 *g* gaben 0·1646 *g* CO_2 und 0·0657 *g* H_2O.
0·0717 *g* gaben 6·8 *cm*³ N bei 18° und 738 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}NO_3$
C	46·66	45·1
H	7·64	8·2
N	10·80	10·8

Diese Analyse stimmt am besten auf die Formel $C_5H_{11}NO_3$, also einer Oxyaminovaleriansäure, während die Analyse des Pikrates wieder besser auf die Pikrinsäureverbindung einer Aminovaleriansäure stimmt.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_4O_9$	Gefunden im Mittel
C	38·3	37·7
H	4·0	3·7
N	16·2	16·2
Pikrinsäure ..	66·2	70·0

Das Pikrat ist deshalb wahrscheinlich ein Gemenge. Es soll in größeren Quantitäten beschafft und eingehender untersucht werden.

Digitized by Google

Über Peptone aus Kaseïn

von

Zd. H. Skraup und R. Witt.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

In seinem zusammenfassenden Vortrage über Eiweißstoffe in der Deutschen chemischen Gesellschaft hat Kossel[1] die Vermutung ausgesprochen, die Hexonbasen bilden in den Proteïnen den Kern, an welchen die anderen primären Spaltungsstoffe angelagert sind.

Einige Zeit später hat M. Siegfried[2] Angaben gemacht, welche dieser Anschauung experimentelle Stützen gaben. Er fand nämlich, daß das Glutin bei der Hydrolyse durch mäßig verdünnte Salzsäure in eine peptonartige Verbindung, das Glutokyrin, übergeht, welches bei der Hydrolyse etwa 50% Hexonbasen, und zwar auf 1 Mol Arginin und 1 Mol Lysin 1 Mol Glutaminsäure und 2 Mol Glykokoll liefert.

Ähnliches fand er für das Kaseïn,[3] aus welchem unter ähnlichen Bedingungen das Kaseïnokyrin entsteht, welches auf 1 Mol Arginin und 1 Mol Glutaminsäure 2 Mol Lysin, im ganzen also sogar über 80% Hexonbasen lieferte.

In Gemeinschaft mit Zwerger hat der eine von uns beim Kaseïn aber Beobachtungen gemacht,[4] welche zu Zweifeln berechtigten, ob die von Siegfried für chemische Individuen betrachteten Kyrine wirklich einheitlich oder nur Gemische sind.

---

[1] Berl. Ber., *34* (3), 3214 (1901).

[2] Ber. d. sächs. Ges. der Wissenschaft., Leipzig 1903.

[3] Zeitschrift f. phys. Chem., *43*, 46 (1904).

[4] Monatshefte für Chemie, *26*, 1403 (1905).

Digitized by Google

Denn unter wenig abgeänderten hydrolytischen Verhältnissen erhielten wir aus dem Kaseïn eine durch Phosphorwolframsäure fällbare basische Substanz, welche eine dem Kyrin ähnliche Zusammensetzung hatte, wie dieses ein kristallisiertes Phosphorwolframat von ganz charakteristischen und einheitlichen Formen lieferte, welche sich aber ganz bestimmt als ein Gemenge von verschiedenen Aminoverbindungen erwies, in welchen das Lysin vorwaltet. Es änderte seine prozentische Zusammensetzung, je nachdem es in die eine oder die andere Jodcadmiumdoppelverbindung oder in eine Naphthalinsulfoverbindung übergeführt wurde, und ohne weiteren hydrolitischen Eingriff konnte Lysin als Pikrat abgeschieden werden, wenn die basische Substanz in alkoholischer Pikrinsäure aufgelöst wurde.

Bei Beurteilung der Siegfried'schen Resultate kommt weiter noch in Betracht, daß die quantitativen Bestimmungen eine sehr unsichere Grundlage haben.

Erst in der letzten Zeit ist gefunden worden, daß die Monaminoverbindungen viel leichter mit Phosphorwolframsäure niederfallen, als früher angenommen worden ist; die quantitative Bestimmung der Hexonbasen in Bausch und Bogen oder einer einzelnen durch Anwendung der Kjeldal'schen Methode auf die Phosphorwolframate, wie sie Siegfried vorgenommen hat, kann deshalb zu sehr erheblichen Irrtümern führen.

Die Kossel-Kutscher'sche Methode in ihrer gegenwärtigen Form ist bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Proteïne und ähnlicher Verbindungen von sehr großem Werte, weil sie bei verschiedenen Unbequemlichkeiten doch die einzige allgemein praktikable Methode ist; darüber hinaus müssen die ermittelten Werte aber mit Vorsicht aufgenommen werden.

Gegen unsere vorhin erwähnten Versuche war aber einzuwenden, daß die Hydrolyse des Kaseïns bei höherer Temperatur, d. i. bei Wasserbadwärme, vorgenommen worden war und die Phosphorwolframate bei dem systematischen Umkristallisieren aus Wasser auch noch längere Zeit in höhere Temperatur gebracht wurden, also eine weitergehende Hydrolyse doch nicht ganz ausgeschlossen werden kann, durch

Digitized by Google

welche das intermediär entstandene Kyrin hydrolytisch weiter zerlegt sein konnte.

Es schien wünschenswert, diesem Einwand zu begegnen, und ist deshalb die Hydrolyse des Kaseïns bei der Temperatur und unter allen anderen Umständen, bei welchen Siegfried sein Kaseïnokyrin erhielt, wiederholt worden und auch bei den folgenden Operationen wurde alles vermieden, was eine weitergehende Hydrolyse hätte bewirken können.

Es wurde das Phosphorwolframat bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt, aus diesem so, wie es Siegfried vorschreibt, die Peptone abgeschieden, diese in das Sulfat verwandelt und dieses durch Alkohol ausgefällt.

Da Siegfried angegeben hat, daß die Zusammensetzung des Sulfates sich nach zweimaligem Umfällen nicht mehr ändere, unterblieb ein weiteres fraktioniertes Fällen.

Das Sulfat wurde neuerdings in das Phosphorwolframat übergeführt. In Übereinstimmung mit unseren früheren Beobachtungen fanden wir, daß dieses, welches die Doppelverbindung des Siegfried'schen Kaseïnokyrins sein sollte, ein Gemenge verschiedener Phosphorwolframate ist.

Wird eine Probe des Phosphorwolframates mit Wasser erwärmt, so löst sich ein Teil auf, der nach dem Filtrieren beim Erkalten meist amorph ausfällt, aus der Mutterlauge der Fällung scheiden sich nach einigem Einengen aber hübsche Kristalle aus, welche die »Kyrin«formen zeigen.

Wird neuerdings mit Wasser gekocht und das Filtrat konzentriert, so nehmen diese Kristallisationen immer mehr ab und endlich geht fast nichts mehr in Lösung, während der größte Teil des ursprünglichen Phosphorwolframates noch immer ungelöst ist.

Wird das Phosphorwolframat mit 80% Alkohol übergossen, löst sich ein Teil nicht auf, aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser eine größtenteils amorphe Verbindung, während in der Lösung ein kristallisierendes Wolframat enthalten ist. Bei dieser Fällung vermindert sich das ursprüngliche Gewicht stark; wird das Lösen in 80% Weingeist und Fällen mit Wasser wiederholt, so tritt eben nur mehr geringe Gewichtsabnahme ein, bei einer dritten Wiederholung ändert sich das Gewicht

Digitized by Google

fast nicht mehr und die in starkem Alkohol unlöslichen Anteile vermindern sich dabei konstant.

Dieses Verhalten entspricht ganz jenem, welches wir seinerzeit beschrieben haben, und macht ganz zweifellos, daß das Siegfried'sche Kyrin ein Gemenge verschiedener Stoffe ist, deren Phosphorwolframsäureverbindungen in starkem und verdünntem Weingeist sowie in Wasser ungleich löslich sind.

Die verdünnten alkoholischen Mutterlaugen der abgeschiedenen Phosphorwolframate wurden ohne Erwärmen mit Baryt gefällt und dann in üblicher Weise die organische Substanz isoliert.

Es zeigte sich nun, daß diese, mit alkoholischer Pikrinsäure übergossen, erhebliche Mengen eines gut kristallisierenden Pikrates abscheidet, welches Lysinpikrat ist.

Am reichlichsten war dieses in den Basen aus den am leichtesten löslichen Phosphorwoframaten der Fall.

Lysinphosphorwolframat ist in etwa 20% Alkohol, wie er in den in Rede stehenden Mutterlaugen vorliegt, äußerst schwer löslich; es ist deshalb anzunehmen, daß es in diesen durch andere Doppelverbindungen mit in Lösung gebracht ist, und, wenn deshalb die Kristallisation des Pikrates verhältnismäßig leicht eintritt, ist wohl anzunehmen, daß mehr freies Lysin vorhanden ist, als in Form des Pikrates auskristallisieren kann.

Daß in den von Siegfried als einheitlich angesehenen Sulfaten freies Lysin vorhanden war, steht somit außer allem Zweifel.

Aber auch jenes Phosphorwolframat, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser schließlich in annähernd gleichbleibender Menge ausfällt und welches deshalb einheitlich erscheinen könnte, da sein Gewicht bei weiteren Fällungen kaum mehr abnimmt, ist ein Gemenge.

Die aus ihm wieder in Freiheit gesetzten Basen, in verdünnter Jodwasserstoffsäure gelöst, werden durch Kaliumquecksilberjodid zum Teil gefällt, zum größten Teil aber nicht.

Werden nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff oder besser Kaliumsulfid nun abermals Phosphorwolframate ausgefällt und aus diesen wieder die Aminoverbindungen in Freiheit gesetzt und diese in die Pikrate verwandelt,

Digitized by Google

so erhält man nach einer sehr umständlichen Fraktionierung aus der Quecksilberfällung ein Pikrat von anderem Habitus und anderer Zusammensetzung als aus dem Filtrat des Quecksilberjodidniederschlages. Es hat sich weiter gezeigt, daß bei anscheinend geringfügiger Änderung der Hydrolyse von Kaseïn sich Verschiebungen in der Menge der zwei Pikrate einstellen.

Bei einer anderen Hydrolyse, bei welcher das Kaseïn durch verdünnte Essigsäure in Lösung gebracht worden war, bevor die Einwirkung von 12prozentiger Salzsäure begann, zeigte sich ein verschiedener Verlauf schon darin, daß nicht wie sonst die anfängliche Linksdrehung in eine Rechtsdrehung überschlug, sondern daß eine schwache Linksdrehung durch mehrere Tage konstant blieb und sich nicht weiter änderte.

Unter den Produkten dieser Hydrolyse trat nun das Pepton, das durch Quecksilberjodkalium ausgefällt wurde, allerdings auch wieder auf, aber in viel kleinerer Menge und das aus dem Filtrat der Quecksilberfällung isolierte Pikrat zeigte zwar äußerlich keine Verschiedenheit mit dem früher erwähnten, war aber um 2% ärmer an Kohlenstoff. Außerdem traten bei dieser Hydrolyse neben dem letzterwähnten Pikrat sehr erhebliche Mengen eines in Alkohol sehr schwer löslichen Pikrates auf, dessen Abscheidung eine sehr mühevolle Arbeit war.

Von den Pikraten wurde das aus der Quecksilberfällung und das kohlenstoffärmere der zweiten Hydrolyse aus dem Filtrat der Quecksilberfällung etwas näher untersucht.

Bei der großen Schwierigkeit, derartige Verbindungen rein darzustellen, ist es mehr denn zweifelhaft, ob diese Pikrate einheitlich sind. Es kann aber doch als wahrscheinlich angenommen werden, daß sie frei von den primären Produkten der Säurespaltung sind, also auch frei von den Histonbasen.

Die Hydrolyse müßte deshalb lehren, ob in den peptonartigen Stoffen, welche man als Hauptbestandteile der Pikrate wohl ansehen darf, relativ größere Mengen von Histonbasen enthalten sind als in dem Kaseïn, aus welchem bei partieller Hydrolyse diese Peptone entstehen.

Die bisher mit Peptonen ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß sie bei vollständiger Hydrolyse so ziemlich

Digitized by Google

alle die Monaminoverbindungen geben wie die Proteïne, aus welchen sie entstehen, quantitativ ist aber, soweit wir unterrichtet sind, die Spaltung nicht verfolgt worden und die Diaminosäuren sind niemals bestimmt worden.

Die zwei in den beschriebenen Pikraten enthaltenen Peptone geben, mit Schwefelsäure hydrolisiert, mehr wie die Hälfte ihres Gewichtes Aminoverbindungen, die mit Phosphorwolframsäure nicht ausfallen, deshalb im wesentlichen Monaminoverbindungen sein dürften.

Das Pepton I (aus dem Quecksilberniederschlag) gibt relativ viel Tyrosin, das Pepton II (durch Quecksilberkaliumjodid nicht fällbar), relativ wenig.

Beide Peptone geben Histidin und Lysin in Mengen, die ungefähr so groß sind wie jene, die das Kaseïn selbst gibt, beim Pepton I konnte dieses auch für das Arginin festgestellt werden.

Die Zusammensetzung der zwei Peptone ist somit im großen und ganzen nicht viel anders wie die des Kaseïns, aus dem sie entstehen. Mit aller Schärfe gilt dies für die Histonbasen und deshalb kann die eingangs erwähnte Hypothese von Kossel für das Kaseïn solange als ausgeschlossen gelten, bis direkte Beweise erbracht sind.

Ob die in Form der Pikrate abgeschiedenen »Peptone« als solche anzusprechen sind oder den Albumosen näher stehen, können wir auch nicht behaupten.

Sie haben zwar die allgemeinen Eigenschaften, die den Peptonen zugeschrieben werden, sie geben vor allem auch die rotstichige Biuretreaktion, werden aber aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch gesättigte Ammonsulfatlösung gefällt.

Experimenteller Teil.

Hydrolyse des Kaseïns.

Nach Hammarsten gereinigtes Kaseïn (Merck'sches Präparat), durch wiederholtes Schütteln mit Äther entfettet, wurde in Mengen von 90 *g* mit der zehnfachen Menge 12·5% Salzsäure durchgeschüttelt, in den Brutschrank (38 bis 39°) gebracht. Es wurde täglich dreimal durchgeschüttelt. Das Kaseïn ging langsam in Lösung. Nach 23 Tagen war von 450 *g* Kaseïn noch 88 *g* Trockensubstanz ungelöst.

Digitized by Google

Es wurde vom dritten Tage ab täglich das Verhalten gegen Phosphorwolframsäure und das optische Drehungsvermögen festgestellt. Um die braune Lösung aufzuhellen, wurde partiell mit Phosphorwolframsäure gefällt, derart, daß 10 *m*³ der Flüssigkeit rasch zum Kochen erhitzt, mit 0·5 *cm*³ einer 50prozentigen Phosphorwolframsäure und dann mit 10 *cm*³ kaltem Wasser vermischt und unter Kühlung heftig geschüttelt wurden.[1] Die von dem dunkelbraunen Niederschlag getrennte Flüssigkeit war dann nur lichtgelb gefärbt. Mit dieser Flüssigkeit wurde das Drehungsvermögen im Eindezimeterrohr festgestellt. Außerdem wurden 10 *cm*³ dieser verdünnten Lösung kochend mit 10 *cm*³ der 50% Phosphorwolframsäurelösung versetzt. Die Drehung, die am zweiten Tage noch nicht deutlich wahrnehmbar war, stieg nun bis zum 12. Tage allmählich bis zu — 1·798°, um dann allmählich abzunehmen; am 18. Tage war sie noch immer links (— 0·314), am 20. schon rechts + 0·082, am 22. + 0·314, am 23. + 0·391. Die anfängliche Steigerung rührt zum größten Teile daher, daß das Kaseïn erst allmählich aufgelöst wird. Die mit überschüssiger Phosphorwolframsäure entstehenden Fällungen sind anfänglich sehr gering und amorph. Sie nehmen bis zum 12. Tage (optisches Maximum) zu, nehmen dann sprungweise wieder etwas ab, und werden großenteils kristallinisch.

Für die vom unveränderten Kaseïn, welches auch nach dem Waschen braunschwarz gefärbt bleibt, getrennte hydrolysierte Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Wasser durch Vorversuche die zur völligen Fällung nötige Phosphorwolframsäure ermittelt, diese, 3860 *cm*³ einer 50prozentigen Lösung, wurde im dünnen Strahle zu-

---

[1] In einer während der Drucklegung erschienenen Mitteilung bemerkt M. Siegfried, Zeitschr. f. phys. Chem. *48*, 57 (1906), daß ihm die Aufhellung der Flüssigkeit in der hier beschriebenen Weise nicht gelingen wollte. Wir haben den erwähnten Kunstgriff, ohne je irgend eine Schwierigkeit zu finden, anwenden können. Daß die Ausfällung eines Teiles der Substanz durch Phosphorwolframsäure auf das Drehungsvermögen nicht den erheblichen Einfluß nehmen kann, den Herr Siegfried annimmt, ist leicht auszurechnen. 10 *cm*³ der Lösung enthalten sehr annähernd 1 *g* Substanz. Die zugesetzte Menge Phosphorwolframsäure, 0·25 *g*, fällt erfahrungsgemäß höchstens 0·025 *g*, also rund 2% der organischen Verbindungen und das kann bei solchen orientierenden und vergleichenden Messungen keinen nennenswerten Einfluß üben.

Digitized by Google

gefügt. Nach einigem Stehen wurde scharf abgesaugt und mit fünfprozentiger Schwefelsäure chlorfrei gewaschen.

Der Niederschlag war undeutlich kristallinisch und wog feucht 2716*g*. Er wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Ätzbaryt ausgefällt, der Überschuß des Baryts mit Kohlensäure beseitigt, das Filtrat dann zum Sirup gedampft. Dieser enthielt 240*g* Trockensubstanz.

Es sei bemerkt, daß beim Auflösen von Phosphorwolframaten in Ammoniak ein Überschuß des letzteren eine kristallinische Abscheidung hervorruft. Versuche auf Grund dieser Beobachtung, die Hauptmenge der Phosphorwolframsäure zunächst abzuscheiden und dadurch das unangenehme Ausfällen mit Baryt zu erleichtern, hatten aber bisher keinen Erfolg.

Weiter sei aufmerksam gemacht, daß es im allgemeinen rätlich ist, den durch Baryt entstehenden Niederschlag abzufiltrieren und erst in das klare Filtrat Kohlensäure einzuleiten. Es ist nämlich, nicht bei den in Rede stehenden, aber bei anderen Phosphorwolframaten, beobachtet werden, daß, wenn die Fällung mit Kohlensäure versetzt, ohne daß der Barytniederschlag entfernt war, Phosphorwolframsäure wieder in Lösung gehen kann.

Die aus dem Phosphorwolframat erhaltene Base wurde zum Teil in das Sulfat verwandelt und dieses mit Alkohol ausgefällt.

Es stellte sich heraus, daß, wenn 35*g* des Sirups (mit etwa 30*g* Trockensubstanz) mit so viel verdünnter Schwefelsäure vermischt wurden, daß das Volumen 72cm^3 betrug und die Schwefelsäure dann fünfprozentig war, das 15fache Volumen absoluten Alkohols notwendig war, um das Maximum von Fällung zu erreichen.

Es wurden 70 *g* des Sirups in 96 cm^3 zehnprozentiger H_2SO_4 gelöst, je 35cm^3 in einer Flasche mit 600cm^3 absolutem Alkohol in Anteilen vermischt und auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde bald klar. Das an der Wand harzig ausgeschiedene Sulfat, je 29 *g*, wurde durch Schütteln in 25cm^3 10prozentiger Schwefelsäure gelöst und wieder 600cm^3 absoluten Alkohols zugefügt. Das diesesmal abgeschiedene Sulfat wog je 12*g*. Es wurde in Wasser gelöst und unbekümmert um eine feine Trübung mit Phosphorwolframsäure ausgefällt.

Digitized by Google

Der Niederschlag, im ganzen feucht 134 *g*, enthielt 97 *g* Trockensubstanz.

Die 97 *g* Trockensubstanz wurden mit 140 *g* Alkohol übergossen, in welchem sie sich bis auf 3 *g* lösten. Filtrat und Waschalkohol im Gesamtvolumen von 270 *g* wurde mit 500 *g* Wasser gefällt. Die Fällung enthielt jetzt nur mehr 47 *g* Trockensubstanz.

Wird eine Probe mit Wasser gekocht und vom Ungelösten filtriert, scheiden sich beim Erkalten amorphe Flocken ab. Das Filtrat, eingedampft, gibt Kristalle, die jenen, die der eine von uns und Zwerger seinerzeit beschrieben, vollständig glichen. Wenn das beim ersten Auskochen ungelöst Gebliebene aber zu wiederholten Malen mit Wasser gekocht wird, so bleiben diese »Kyrinkristalle« aus, beim Eindampfen scheiden sich dann nur mehr amorphe, aus den späteren Auskochungen dann überhaupt keine Fällungen mehr aus.

Diese zweite Fällung von 47 *g* Trockensubstanz wurde abermals in 80prozentigem Alkohol gelöst, wobei nur mehr 1 *g* ungelöst blieb, und das alkoholische Filtrat durch Zusatz der doppelten Menge Wasser wieder gefällt. Diesesmal fielen 39 *g* (Trockensubstanz) aus. Eine wesentliche Verminderung war also nicht mehr eingetreten.

Die drei verdünnt alkoholischen Filtrate wurden in üblicher Weise durch Baryt von Phosphorwolframsäure befreit. Das erste Filtrat (von den 140 *g*) hinterließ 4·2 *g* Sirup, die anderen zwei viel weniger, das dritte nur 0·88 *g*.

Jeder der drei Rückstände wurde in demselben Volum 50prozentigen Alkohols gelöst und mit dem 11fachen Volum einer 5prozentigen alkoholischen Pikrinsäure vermischt. Beim Erkalten fiel ein Gemisch von Kristallen und einem Öl aus, welches durch Anrühren mit mäßig verdünntem Alkohol entfernt werden konnte. Die Kristallisation war in dem ersten Filtrat absolut und relativ am allerreichlichsten.

Die vereinigten Kristallisationen wurden mehrfach mit Wasser umkristallisiert. Sie wogen dann 1 *g* und zeigten in Farbe, Kristallform und Löslichkeit Übereinstimmung mit dem Lysinpikrat. Eine Probe verpuffte bei 253°, wie es für reines Lysinpikrat charakteristisch ist.

Digitized by Google

0·1621 *g* bei 100° im Vakuum getrocknet gaben 0·2266 *g* CO_2 und 0·0687 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	38·40	38·13
H	4·53	4·78

Die bei der Reinigung des Rohsulfates erhaltenen zwei alkoholischen Mutterlaugen wurden jede besonders verarbeitet. Es wurde mit Wasser verdünnt, mit Ätzbaryt neutralisiert eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das konzentrierte Filtrat vom Baryumsulfat sodann mit Phosphorwolframsäure gefällt.

Die Phosphorwolframate wurden in derselben Weise, wie früher beschrieben ist, durch Lösen in 80prozentigem Alkohol von ungelösten Anteilen befreit und mit Wasser wieder ausgefällt. Auch hier zeigte es sich, daß beim erstmaligen Ausfällen eine sehr beträchtliche Abnahme stattfindet, späterhin aber eine mehr geringe.

Auch hier wurden die verdünnten alkoholischen Filtrate der Fällungen durch Wasser mit Ätzbaryt ausgefällt und hier verblieben beim Eindunsten Sirupe, die in der Reihenfolge der Umfällungen immer geringer wurden. Diese Sirupe wurden endlich wieder in Pikrate übergeführt. Der aus dem ersten Filtrat gab eine merkliche Menge von Lysinpikrat, der vom zweiten Filtrat gab keine Kristallisation.

Die drei dergestalt aus den drei Sulfatfraktionen erhaltenen Phosphorwolframate, die in verdünntem Weingeist lösliche Anteile in nur mehr geringer Menge enthielten, wurden jedes besonders mit Baryt zersetzt. Die so erhaltenen rohen Peptone schieden, mit Jodwasserstoff schwach angesäuert, geringe Mengen ab, die anscheinend Perjodide sind. Die sauren Filtrate gaben in allen drei Fällen mit Kaliumquecksilberjodid Fällungen, deren relative Mengen ziemlich gleich waren. Sie waren in Alkohol bis auf einen geringen Rest löslich.

Sowohl diese alkoholischen Lösungen wie auch die Filtrate von den Quecksilberniederschlägen wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Ausfällen des Schwefel-

Digitized by Google

quecksilbers geht manchmal recht schlecht und nur nach starkem Verdünnen mit Wasser vor sich. Es gelingt leichter, wenn man zur Fällung Schwefelkalium verwendet.

Aus den vom Quecksilber befreiten Flüssigkeiten wurde der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen oder durch einen Kohlensäurestrom vertrieben und sodann wurde wieder mit Phosphorwolframsäure ausgefällt.

Die aus den Quecksilberniederschlägen resultierenden Wolframate sind in mäßig verdünntem Alkohol viel schwerer löslich wie die aus den Filtraten entstehenden.

Aus den Phosphorwolframaten wurden endlich die basischen Bestandteile in üblicher Weise frei gemacht.

Die aus dem Quecksilberniederschlag des zweimal mit Alkohol ausgefällten »Kyrinsulfates« erhaltene Base wurde beim Stehen trüb, als wenn Kristallisation beginnen würde. Zu einer wirklichen Kristallabscheidung kam es aber nicht.

Da sich, wie aus dem vorstehenden hervorgeht, gezeigt hatte, daß die recht unbequeme Umfällung des rohen Sulfates mit Alkohol zu Fraktionen von wenig verschiedener Zusammensetzung führt, wurde in der Folge diese Fraktionierung unterlassen und das ursprünglich erhaltene Phosphorwolframat sofort durch wiederholtes Lösen in 80prozentigem Weingeist von unlöslichen Anteilen befreit und durch Zugießen des doppelten Volums Wassers die in verdünntem Weingeist leicht löslichen Verunreinigungen entfernt und das so mehrfach gereinigte Phosphorwolframat nach dem Zersetzen mit Baryt und Ansäuern mit Jodwasserstoffsäure durch Quecksilberjodkalium gefällt und aus Niederschlag und Filtrat in der beschriebenen Weise die basischen Verbindungen isoliert.

Die aus dem Quecksilberniederschlag entstehende ist der Menge nach geringer wie die aus dessen Filtrat. Das Mengenverhältnis ist auch von sehr geringfügigen Änderungen in der Art der Hydrolyse abhängig, wie später noch erwähnt werden soll.

Pikrat des Peptons I aus dem Quecksilberniederschlag.

Nach verschiedenen Vorvorsuchen erwies sich zu seiner Gewinnung folgendes Verfahren am geeignetsten. Das in

Digitized by Google

ungefähr dem gleichen Gewicht Wasser gelöste Pepton wird mit alkoholischer Pikrinsäurelösung vermischt, solange sich der Niederschlag vermehrt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser angerührt und wieder abgesaugt. Das im Filter Befindliche ist jetzt ein Gemisch von Baryum- und Kaliumpikrat. Das wässerige Filtrat wird wieder mit alkoholischer Pikrinsäure vermischt, vom Niederschlag abfiltriert, beide alkoholischen Filtrate zum Sirup gedampft, mit 50prozentigem Weingeist zum dünnen Sirup verdünnt und gepulverte Pikrinsäure eingetragen, bis sie nicht mehr gelöst wird. Das Filtrat vom Ungelösten wird nun eingedampft, in Alkohol gelöst, mit Äther ausgefällt, die Fällung wieder in Alkohol gelöst, wieder Äther gefällt u. s. f. Die Ätheralkoholmischung wird vollständig abdestilliert, was zum Schluß im Luftstrom geschieht und der Rückstand mit Benzol extrahiert, um freie Pikrinsäure zu entfernen, das im Benzol Unlösliche wieder in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, u. s. w.

Bei diesen umfänglichen Fällungen werden aus den in Ätheralkohol löslichen Anteilen neuerliche Mengen von anorganischen Pikraten abgeschieden. Aus den schwerst löslichen Fällungen bleiben endlich beim Wiederauflösen in Alkohol flockige Anteile zurück, die in absolutem Alkohol auch in der Hitze sehr schwer, ebenso in kaltem und warmem Wasser, am besten in heißem verdünnten Weingeist löslich sind und beim Eindampfen wieder amorph ausfallen. Ihre Menge ist verhältnismäßig gering.

Das von der erwähnten Verunreinigung getrennte Pikrat wurde durch diese umständlichen Fraktionierungen in zwei getrennten Partien, einer schwerer und einer leichter löslichen, dargestellt.

Wird das Pikrat aus seiner Lösung in Alkohol mit Äther gefällt, so bildet es zuerst voluminöse Flocken, die aber sehr bald zusammensintern und in harte, anscheinend kristallinische Massen übergehen. Unter dem Mikroskop erkennt man auch deutlich in amorphe Massen eingebettete Prismen. Es gelang nicht, diese durch Lösungsmittel zu isolieren.

Wird das Pikrat auf höhere Temperatur (60 bis 70°) gebracht, so schwillt es, anscheinend unter Abgabe von Äther,

Digitized by Google

stark auf. Die zerriebene Masse bleibt bei weiterem Erwärmen dann aber unverändert und läßt sich dann in Vakuum bei 100° leicht auf konstantes Gewicht bringen. Analyse I und II sind mit der schwerer löslichen, III mit der leichter löslichen Fraktion ausgeführt. Analyse IV mit einem Präparat, welches einer besonders ausgeführten Hydrolyse entstammt. Siehe später.

I. 0·1462 *g* gaben 0·2682 *g* CO_2 und 0·0761 *g* H_2O.
II. 0·1699 *g* gaben 23·0 *cm*³ N bei 16° und 736·5 *mm*.
III. 0·1496 *g* gaben 0·2715 *g* CO_2 und 0·0778 *g* H_2O.
IV. 0·1512 *g* gaben 0·2741 *g* CO_2 und 0·0770 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	50·03	—	49·44	49·49
H	5·82	—	5·69	5·81
N	—	15·49	—	—

Pikrat des Peptons (2) aus dem Filtrat des Quecksilberniederschlages.

Das Filtrat ist, wie schon erwähnt, von Quecksilber befreit, dann mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und die Fällung in üblicher Weise mit Baryt zerlegt worden. Die alkalisch reagierende basische Substanz wurde in ganz derselben Art in das Pikrat verwandelt und dieses ebenfalls von reichlich beigemengtem Kaliumpikrat befreit, wie es vorher beim Pikrat aus dem Quecksilberniederschlag beschrieben worden ist.

Die Menge des Kaliumpikrates ist auffallend groß. Das Phosphorwolframat, das aus der jodwasserstoffhältigen Flüssigkeit ausfiel, war mit verdünnter Schwefelsäure jodfrei gewaschen worden und deshalb war anzunehmen, daß auch die Kalisalze entfernt waren. Trotzdem betrug das Kaliumpikrat nahezu die Hälfte des roh ausgefällten Pikrates.

Auch die weitere Reinigung durch Fällung aus alkoholischer Lösung mit Äther, Entfernung der Pikrinsäure mit Benzol geschah so, wie früher beschrieben. Auch hier wurden die aus den Ätheralkoholmutterlaugen abgeschiedenen Pikrate getrennt analysiert wie die aus den ersten Fällungen erhaltenen.

Auch hier schieden nach öfterem Umfällen die schwerst löslichen Fraktionen beim Wiederauflösen harzige Anteile ab,

Digitized by Google

die in Alkohol und anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Sie sind aber relativ gering.

Das möglichst gereinigte Pikrat fällt aus Alkohol durch Äther in Form eines voluminösen Harzes, das, mit neuen Mengen Äther übergossen, an Volum abnimmt und allmählich erstarrt. Kristallisation war nicht zu beobachten. Es empfiehlt sich, die Gefäße, in welchen es ausgefällt wurde, einige Tage im Vakuum zu belassen; unter Verlust von Äther wird die Masse unter Aufblähen dann leicht zerreiblich. Beim Erwärmen bläht sie sich unter starker Gewichtsveränderung noch mehr auf wie das Pikrat aus dem Quecksilberniederschlag. Nach öfterem Verreiben verändert sie sich dann bei weiterem Erwärmen nicht mehr und verliert dann auch im Vakuum bei höherer Temperatur (100°) nur mehr wenig an Gewicht.

Schwerer lösliche Fraktion.

I. 0·1387 *g* gaben 0·2280 *g* CO_2 und 0·0627 *g* H_2O.
II. 0·1784 *g* gaben 0·2930 *g* CO_2 und 0·0782 *g* H_2O.
III. 0·2071 *g* gaben 32·8 *cm*³ N bei 18° und 723 *mm*.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
C	44·82	44·84	—
H	5·05	4·90	—
N	—	—	17·67

Leichter lösliche Fraktion.

I. 0·1238 *g* gaben 0·2076 *g* CO_2 und 0·0591 *g* H_2O.
II. 0·1497 *g* gaben 0·2502 *g* CO_2 und 0·0702 *g* H_2O.
III. 0·1751 *g* gaben 26·2 *cm*³ N bei 19° und 732 *mm*.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
C	45·84	45·57	—
H	5·34	5·24	—
N	—	—	16·84

Die Übereinstimmung in der Zusammensetzung der zwei Fraktionen ist leidlich. Der Unterschied in der Zusammen-

Digitized by Google

setzung der zwei Pikrate aus dem Quecksilberniederschlag und dessen Filtrat ist ganz ausgesprochen.

Hydrolyse in Essigsäurelösung.

Um größerere Mengen der zwei Pikrate zu erhalten, wurde eine neue Hydrolyse ausgeführt, bei welcher das entfettete Kaseïn vor Zuführung von Salzsäure mit Eisessig in Lösung gebracht wurde. Dies ist unschwer zu erreichen, wenn 1 Teil Kaseïn rasch in ein kochendes Gemisch von 3 Teilen Eisessig und 4 Teilen Wasser eingeworfen und sodann heftig geschüttelt wird. Bis auf einen geringen Teil geht alles Kaseïn in Lösung. Es empfiehlt sich, um möglichst vollständige Lösung zu erzielen, mit nicht zuviel Substanz (höchstens 100 *g* Kaseïn) zu arbeiten.

Die rasch abgekühlte Flüssigkeit wurde dann auf je 100 *g* Kaseïn mit 400 cm^3 rauchender Salzsäure versetzt und dann in einen auf 40° erwärmten Thermostaten gebracht. Die Flüssigkeit wird nach einigem Stehen kleisterartig, verflüssigt sich aber bald. In der Flüssigkeit schwimmen Flocken, die sich zwar allmählich aber doch nicht ganz verminderten.

Sie wurde ebenso, wie vorher beschrieben, auf das Drehungsvermögen und auf die Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure untersucht, daneben aber auch die Fällbarkeit mit Ammonsulfat festgestellt.

Die Fällungen mit Phosphorwolframsäure nahmen ziemlich regelmäßig an Menge zu, vom 15. Tage an war keine Zunahme zu bemerken. Sie waren stets amorph.

Eine gesättigte Lösung von Ammonsulfat (doppeltes Volum), gab am zweiten Tag eine reichliche, späterhin immer schwächer werdende dunkle Fällung.

In den letzten Tagen trat erst bei einem großen Überschusse eine Trübung ein, die nach längerem Stehen zu pechartigen Flocken sich vereinigte.

Das Drehungsvermögen, im 1 *dm*-Rohr geprüft, anfänglich —2·2°, hatte schon am 11. Tag ein Minimum angenommen, das sich zum Schlusse kaum mehr änderte und war bloß auf —0·3° gesunken, während bei der Hydrolyse mit Salzsäure allein stets die Drehung nach rechts hinüber schlägt.

Digitized by Google

Tag	Drehung	Tag	Drehung
2..........	—2·2	11..........	—0·47
3..........	—1·4	12..........	—0·43
4..........	—1·1	13..........	—0·44
5..........	—2·4	14..........	—0·39
6..........	—1·2	15..........	—0·39
7..........	—1·0	16..........	0·29
8..........	—0·86	17..........	0·33
9..........	—0·63	19..........	0·33

Die hydrolysierte Flüssigkeit, 500 *g* Kaseïn enthaltend, wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, mit Phosphorwolframsäure (2060 *g*) vollständig ausgefällt, der Niederschlag scharf abgesaugt und mit 5prozentiger Schwefelsäure chlorfrei gewaschen.

Er wurde noch feucht mit 96prozentigem Alkohol digeriert und die Lösung so, wie das schon für die frühere Hydrolyse beschrieben ist, mit Wasser ausgefällt, die Fällung wieder gelöst u. s. f. Diesesmal war der im etwa 80prozentigen Alkohol unlösliche Anteil viel beträchtlicher (trocken 470 *g*).

Das noch zweimal aus alkoholischer Lösung mit Wasser wieder ausgefällte Phosphorwolframat wurde mit Baryt zersetzt, die zum Sirup gedampften Basen mit Jodwasserstoffsäure angesäuert und mit Quecksilberkaliumjodid ausgefällt. Die Menge des Niederschlages (feucht 11 *g*) war viel geringer als früher. Durch dieselben Operationen, wie sie früher beschrieben worden sind, wurden aus dem Quecksilberniederschlag 3 *g* basischen Sirups und aus dessen Filtrat 55 *g* erhalten.

Der 3 *g* betragende Sirup wurde in derselben Weise auf Pikrat verarbeitet, wie dies schon beschrieben ist. Auch diesesmal war die anorganische Verunreinigung hauptsächlich Baryumpikrat. Das durch die fraktionierte Fällung schließlich erhaltene Pikrat zeigte dieselben Eigenschaften, insbesondere auch die kristallinische Beschaffenheit wie das analoge Präparat der früheren Hydrolyse. Die Analyse ist schon früher unter Nr. 4 mitgeteilt.

Die aus dem Filtrat des Quecksilberniederschlages auf dem Umwege des Phosphorwolframates abgeschiedenen Basen wurden in der gleichfalls schon erwähnten Art in Pikrate verwandelt. Hiebei zeigte sich, daß nach Entfernung der

Digitized by Google

Hauptmengen des Kaliumpikrates die bei dem sukzessiven Fällen durch Äther entstehenden Niederschläge beim Digerieren mit Alkohol viel mehr in Alkohol schwer lösliche Anteile abscheiden, als das früher der Fall war,' und daß deren Abtrennung erst durch sehr oft wiederholtes Fällen, Wiederauflösen etc. zu erreichen ist.

Sie scheiden sich meist dann erst ab, wenn die in der Hitze bewirkte Lösung in Alkohol abgekühlt und mit dem mehrfachen Volum Alkohol verdünnt wird. Die Filtrate enthalten aber noch immer von diesem harzig ausfallenden Stoff, der sich dann erst wieder ausscheidet, wenn aus der konzentrierten alkoholischen Lösung mit Äther gefällt, der Niederschlag in wenig heißem Alkohol gelöst, abgekühlt und wieder mit Alkohol verdünnt wird.

Diese schwer löslichen Anteile enthalten noch eine sehr beträchtliche Menge anorganischer Pikrate und wurden nicht weiter untersucht.

Um einigermaßen Sicherheit über die Entfernung dieser Pikrate zu erhalten, wurde die ursprüngliche alkoholische Lösung durch Fällung mit Äther zunächst in zwei Anteile, den Niederschlag *A* und die überstehende Flüssigkeit *B* zerlegt und jeder Teil in der erwähnten Art in 16 Fraktionen zerlegt.

Die Ätherlösungen wurden jedesmal bis zum Sirup abdestilliert und dieser noch heiß mit Benzol digeriert, um freie Pikrinsäure zu entfernen, welche sehr hartnäckig anhaftet. Dieses wurde so lange wiederholt, bis das Benzol beim Verdunsten nur mehr geringe und nicht mehr kristallisierende Rückstände lieferte.

Die 16 Fraktionen aus *A*, beziehlich *B*, in welchen weder Pikrinsäure noch alkohollösliches Harz nachzuweisen war, wurde für sich vereinigt aus Alkohol mit Äther nochmals ausgefällt. Die beiden Äther-Alkoholmutterlaugen lieferten nach dem Abdestillieren einen dritten Antheil *C*.

Die Benzolauszüge wurden vereinigt zum dicken Sirup destilliert. Bei nochmaliger Behandlung mit Benzol blieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines Pikrates zurück, welches nochmals, wie erwähnt, gereinigt wurde, *D*.

Digitized by Google

Die Pikrate hatten alle die Eigenschaften des bei der früheren Hydrolyse erhaltenen Pikrates. Die Zusammensetzung weicht aber wesentlich ab. Der Stickstoffgehalt ist fast derselbe, der Kohlenstoffgehalt aber um rund 2% geringer. Die Pikrate *A*, *B* und *C* geben fast dieselben Zahlen, *D* hatte höheren Kohlenstoffgehalt. Die Pikrate *A*, *B* und *C* von gleicher Zusammensetzung wurden vereinigt. Das in ihnen enthaltene Pepton soll Pepton II heißen.

Schwerer lösliche Fraktion *A*.

I. 0·2126 *g* gaben 0·3359 *g* CO_2 und 0·0916 *g* H_2O.
II. 0·1824 *g* gaben 28·8 *cm*³ N bei 20° und 720 *mm*.

In 100 Teilen:

	I.	II.
C	43·09	—
H	4·78	—
N	—	17·62

Leichter lösliche Fraktion *B*.

I. 0·2327 *g* gaben 0·3621 *g* CO_2 und 0·1022 *g* H_2O.
II. 0·1911 *g* gaben 0·2990 *g* CO_2 und 0·0852 *g* H_2O.
III. 0·1932 *g* gaben 31·2 *cm*³ N bei 20° und 732 *mm*.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
C	42·43	42·67	—
H	4·88	4·95	—
N	—	—	17·90

Fraktion *C*.

I. 0·1611 *g* gaben 0·2552 *g* CO_2 und 0·0705 *g* H_2O.
II. 0·1545 *g* gaben 24·6 *cm*³ N bei 20° und 728 *mm*.

In 100 Teilen:

	I.	II.
C	43·20	—
H	4·86	—
N	—	17·40

Fraktion *D*.

I. 0·1675 *g* gaben 0·2749 *g* CO_2 und 0·0773 *g* H_2O.
II. 0·3014 *g* gaben 46·2 *cm*³ N bei 22° und 720 *mm*.

In 100 Teilen:

C	44·75
H	5·12
N	16·88

Digitized by Google

Hydrolyse der Peptone.

Es war von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, daß es gelingen werde, die in den Pikraten enthaltenen Peptone in besser definierte Verbindungen überzuführen. Die Pikrate wurden deshalb ohneweiters mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert.

In anderen Mengen wurde die Pikrinsäure bestimmt. Die Pikrate wurden in der geringsten Menge Alkohol gelöst, mit Salzsäure zersetzt und die stark verdünnte Lösung im Schacherl-schen Extraktionsapparate mit Äther erschöpft, bis der Äther keinen Rückstand mehr gab. Die ätherischen Lösungen wurden im Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und dann bei sehr mäßiger Wärme im Trockenschrank bis zu konstantem Gewicht gebracht. Die angewendete Methode kann nur Näherungswerte geben. Beim Pikrat I hinterließ die Pikrinsäure beim Lösen in Benzol etwas Harz, das sich an die Kolbenwand anklebte, dessen Gewicht also leicht bestimmt werden konnte. Das Harz ist in Säuren schwer, in Alkalien leicht löslich.

Pikrat I. 0·4583 *g*. Der Äther hinterließ 0·1884 *g* Rückstand, von welchem 0·0213 *g* in Benzol unlöslich sind.
Pikrinsäure = 36·5 %.

Pikrat II. 2·1305 *g* gaben 1·0554 *g* Pikrinsäure.
2·0347 *g* gaben 0·9769 *g* Pikrinsäure.
In Prozenten 49·54, 48·01 Pikrinsäure.

Hydrolyse des Peptons I. 5·15 *g* mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Pikrinsäure mit Äther entfernt, das ausgeschiedene Harz abfiltriert. Die wässerige Lösung wurde eingedunstet, mit einer Mischung von 1 Teil Schwefelsäure und 2 Teilen Wasser 8 Stunden gekocht.

Sodann wurde das Kossel-Kutscher'sche Verfahren angewendet, und zwar wurde zunächst die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Baryt entfernt und im konzentrierten Filtrate die Fällung mit Silbersulfat vorgenommen.

Das Histidin wurde nach Umfällung mit Merkurisulfat als kristallisierendes Chlorhydrat gewogen. Es wog 0·0420 *g* = 0·030 *g* Histidin.

Digitized by Google

Das Arginin wurde mit titrierter Salpetersäure neutralisiert. Der eingedampfte Rückstand erstarrte nach einiger Zeit in strahlig angeordneten Nadeln. Arginin = 0·048 *g*.

Das Lysinphosphorwolframat hinterließ nach dem Zersetzen 0·6 *g* Rückstand. Das Pikrat wog 0·18 *g* = 0·07 *g* Lysin. Es hatte alle Eigenschaften der Lysinverbindung.

Das Filtrat von Lysinphosphorwolframat mit reinstem Baryt zersetzt und stark eingedunstet, gab zunächst 0·12 *g* Nadeln, welche starke Millon'sche Reaktion gaben und dann völlig eingedunstet 1 *g* Rückstand, der augenscheinlich viel Leucin enthielt.

Rechnet man das verwendete Pikrat auf Grund des ermittelten Pikrinsäuregehaltes auf Pepton um, so ergeben sich 3·27 *g*.

In folgender Tabelle sind die Prozentzahlen für die isolierten Mengen an Histidin, Arginin und Lysin und zum Vergleich die von L. Hart[1] für das Kaseïn angegebenen Prozentzahlen enthalten.

In 100 Teilen:

	Pepton I	Kaseïn
Histidin	0·9	2·6
Arginin	1·4	4·8
Lysin	2·2	5·8

Die Zahlen von Hart sind viel höher; das Verhältnis der drei Hexonbasen untereinander ist aber nahezu gleich. Es sei bemerkt, daß aus der Arbeit von Hart nicht hervorgeht, ob die Hexonbasen nur durch Kjedal'sche Bestimmungen ermittelt oder durch Wägungen kristallisierter Verbindungen bestimmt worden sind.

Der Rest des Pikrates wurde mit Schwefelsäure zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, nach Abscheidung der Pikrinsäure die Schwefelsäure mit Baryt genau ausgefällt, das Filtrat eingedunstet. Es dunstete zu einer gelblichen rissigen Masse ein, deren wässerige Lösung schwach alkalisch reagierte, mit Salzsäure angesäuert auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid einen sehr reichlichen Niederschlag gibt und die Biuretreaktion sehr

[1] Zeitschr. für physiol. Chemie, *33*, 347 (1901).

Digitized by Google

deutlich zeigt. Bei allmählichem Zusatz einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung tritt zunächst eine gelblichrote, dann eine weinrote, schließlich eine blauviolette Färbung auf.

Die verdünnt schwefelsaure Lösung gibt mit dem mehrfachen Volum Ammonsulfat eine reichliche flockige Fällung.

Hydrolyse des Peptons II. Es wurden 8 *g* verarbeitet. Der Vorgang war derselbe wie beim Pepton I, nur mit dem Unterschiede, daß nach Entfernung der Hauptmenge der Schwefelsäure die Histonbasen mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und mit dem durch Baryt zersetzten Niederschlag erst die Trennung nach Kossel-Kutscher durchgeführt wurde.

Das Histidinchlorhydrat (kristallisiert) wog 0·111 *g* = 0·08 *g* Histidin, die Argininbestimmung ging verloren.

Das Lysinpikrat wog 0·3 *g*. Nach einmaligem Umkristallisieren mit Wasser gab es annähernde Werte.

0·1445 *g* bei 105° getrocknet gaben 0·2003 *g* CO_2 und 0·0624 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
	38·40	37·81
	4·53	4·79

Neben dem Lysinpikrat scheidet sich bei Zusatz von Pikrinsäure ein in Alkohol viel schwerer lösliches Harz aus, das in heißem Wasser sehr leicht löslich ist und bei vorsichtiger Behandlung auch kristallisiert erhalten werden kann. Es bildet hellgelbe undeutlich ausgebildete Tafeln. Es wird von 220° an dunkel und ist über 280° weder geschmolzen noch verpufft.

Die nachstehende Tabelle ist in derselben Weise berechnet wie die für das Pepton I.

	Pepton II	Kaseïn
Histidin	2 %	2·6 %
Lysin	3 %	5·8 %

Für den Vergleich der zwei Zahlenreihen gilt dieselbe Bemerkung wie bei Pepton I.

Das Filtrat der die Hexonbasen enthaltenden Fällung mit Phosphorwolframsäure, mit Baryt genau zersetzt, gibt 2·7 *g*

Digitized by Google

Rückstand. Bei vorsichtigem Eindampfen kristallisieren zuerst seidenglänzende Kristalle, die keine Tyrosinreaktion geben.

Das Pepton II gibt ganz dieselbe Biuretreaktion wie das Pepton I. Es reagiert stark alkalisch, die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung gibt mit Kaliumquecksilberjodid eine relativ schwächere Fällung wie das Pepton I. Gegen Ammonsulfat verhält es sich wie Pepton I.

Digitized by Google

Über die Darstellung des Thoriums

von

Henri Moissan und Otto Hönigschmid.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der Sorbonne in Paris.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Das Thorium gehört zu denjenigen Metallen, die bisher noch nicht rein, d. h. frei von Oxyd, erhalten werden konnten. Die ersten Versuche zur Darstellung dieses Metalls wurden von Berzelius,[1] dem Entdecker der Thorerde, im Jahre 1829 angestellt. Er reduzierte die Halogenverbindungen des Thoriums mit Kalium, und zwar verwandte er sowohl Thoriumkaliumchlorid wie auch wasserfreies Thoriumchlorid selbst. Da er das Gemisch von Chlorid und Kaliummetall in einem offenen Glasrohr erhitzte, wobei die Reaktion unter Detonation erfolgte, so war es natürlich, daß er kein oxydfreies Metall erhalten konnte. Ein großer Teil desselben mußte unter diesen Versuchsbedingungen zu Oxyd verbrennen. Das so dargestellte Metall ist ein graues Pulver, das beim Pressen mit einem Achatpistill Metallglanz annimmt, unterhalb Rotglut mit lebhaftem Lichteffekte verbrennt und in konzentrierter Salzsäure leicht löslich ist.

Im Jahre 1861 nahm Chydenius[2] die Versuche von Berzelius von neuem auf und benützte ebenfalls Thoriumchlorid, das er mit Kalium oder Natrium reduzierte. Er erhielt ein Metallpulver, das zum Unterschiede von dem des Berzelius' in Salzsäure unlöslich war, hingegen von Salpetersäure gelöst wurde. Diese Angabe steht in schroffem Widerspruche mit den Befunden

---

[1] Berzelius, K. Vet. Acad. Handl., 1829, St. 1; Ann. der Phys., *16*, 385.

[2] Chydenius, Ann. d. Phys., *119*, 43; J. pr. Chem. *89*, 464.

Digitized by Google

aller Forscher, die bisher über das Thoriummetall gearbeitet haben, und zwingt zu dem Schlusse, daß Chydenius kein reines Oxyd besaß, sondern von einem Gemisch verschiedener Metalloxyde ausgegangen ist.

Das bei weitem reinste Metall, das bisher überhaupt gewonnen wurde, stellte Nilson[1] im Jahre 1882 dar. Er verwandte als der erste reine Thorerde, frei von den übrigen seltenen Erden. Seine Beobachtungen gelegentlich seiner Untersuchungen über das Beryllium ließen es ihm als unmöglich erscheinen, wasserfreies Thoriumchlorid oxydfrei darzustellen, da dasselbe stets die Porzellanröhren, die zu seiner Bereitung dienen, angreift. Die Elektrolyse der Thoriumhalogenverbindungen erschien ihm unausführbar, da sich dieselben, wie schon Chydenius angibt, beim Erhitzen an der Luft zersetzen, ohne zu schmelzen.

So nahm er die Reduktion des Thoriumkaliumchlorides mit Natrium wieder auf unter Anwendung größerer Vorsichtsmaßregeln als seine Vorgänger. Das Doppelchlorid bereitete er nach einem schon von Berzelius angegebenen Verfahren. Thoriumoxydhydrat, gelöst in konzentrierter Salzsäure, wurde mit einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorid auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft und schließlich durch Erhitzen in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffgases von den letzten Spuren Wasser befreit. Das so erhaltene Doppelchlorid ist ein weißes Pulver, nahezu vollständig löslich in Wasser, was Nilson als einen Beweis dafür ansah, daß das Chlorid unzersetzt geblieben war. In einem mit Schraubendeckel verschließbaren Eisenzylinder brachte er zunächst eine Schicht Natriumchlorid und lagerte darüber in abwechselnden Schichten das Doppelchlorid und Natrium. Der Eisentiegel wurde sodann 15 Minuten auf Rotglut erhitzt. Nach dem Auflösen des Tiegelinhaltes in Wasser blieb das Metall als dunkelgraues glitzerndes Pulver zurück, das unter dem Mikroskope nach den Angaben Bröger's[2] in Form sechsseitiger Lamellen erscheint, die isomorph mit dem elementaren Silicium sind.

---

[1] Nilson, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 1882, 2537; 1883, 153.

[2] Bröger, siehe Nilson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 188.


Digitized by Google

Das von Nilson bereitete Metall enthielt nach den von ihm zitierten Analysen[1] noch 19·85% Oxyd.

Zur Kritik der von Nilson angewandten Methode möchten wir nur bemerken, daß es von vorneherein ausgeschlossen ist, mit Hilfe des auf nassem Wege bereiteten Thoriumkaliumdoppelchlorides ein oxydfreies Metall darzustellen. Schon Krüss[2] gibt an, daß stets Oxychloride entstehen, wenn man zur Herstellung des Doppelchlorides in der von Nilson beschriebenen Weise arbeitet. Wir selbst wiederholten, uns genau an die Vorschrift haltend, die zitierten Operationen, erhielten auch ein weißes, ohne Rückstand in Wasser lösliches Pulver, das aber beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome bis zu seinem Schmelzpunkt zum großen Teil in unlösliches Oxyd verwandelt wurde, was die Angaben von Krüss bestätigt. Diese Reaktion, die bei Rotglut im Chlorwasserstoffstrome statthat, wird natürlich um so eher beim Erhitzen des Doppelchlorides im Eisentiegel erfolgen. Die so gesammelten Erfahrungen führten uns dazu, die Reduktion des reinen, auf trockenem Wege bereiteten Thoriumchlorides zu versuchen. Dies bot den Vorteil eines von vornherein oxydfreien Ausgangsmaterials, dessen Handhabung allerdings wegen seiner starken Hygroskopizität unangenehm ist und dessen Darstellung in größeren Mengen ziemliche Schwierigkeiten bereitet.

Die angewandte Methode war folgende: Thoriumcarbid, bereitet nach den Angaben[3] des einen von uns, wurde in einem Porzellanrohr im trockenen Chlorstrome erhitzt. Bei gut geregeltem Gasstrome sublimierten nur geringe Mengen des gebildeten Chlorides in die luftdicht an das Rohr angeschlossene Glasvorlage, während der größte Teil desselben sich in den kälteren Partien des Rohres selbst kondensierte. Das so bereitete Chlorid wurde nochmals im Wasserstoffstrome sublimiert, da es hiebei zum größten Teil in Form derber Kristalle erhalten werden konnte, was bei seiner Darstellung im Chlorstrome nicht immer zu erzielen war. Andrerseits war es wesentlich, allzu feine

[1] Nilson, Ber. der Deutsch. chem. Ges., 1883, 153.
[2] Krüss, Z. f. anorg. Ch., *14*, 361.
[3] Moissan und Etard, C. r., *122*, 573.


Digitized by Google

Verteilung und somit Vergrößerung der Oberfläche der ohnedies äußerst hygroskopischen Substanz zu vermeiden.

Die Analyse dieses Chlorides ergab:

3·4773 *g* $ThCl_4$, gelöst in 300 *cm*³ Wasser, hinterließen einen unlöslichen Rückstand von 0·0288 *g*, entsprechend 0·82%. 35 *cm*³ dieser Lösung gaben 0·6080 *g* AgCl und 0·3318 *g* ThO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $ThCl_4$
Th........	62·89	62·09
Cl........	37·04	37·91

Dieses Chlorid, das also nur 0·8% ThO_2 enthielt, reduzierten wir mit Natrium. Wir bedienten uns gleich Nilson eines mit Schraubendeckel verschließbaren Eisentiegels, in welchen wir das Thoriumchlorid in abwechselnden Schichten mit Natriumchlorid und metallischem Natrium einfüllten. Wir verwandten einen großen Überschuß an Natrium, und zwar etwa das Zehnfache der von der Theorie verlangten Menge. Hiezu veranlaßte uns die Hoffnung, daß sich das Thorium im Natrium auflösen und beim Abkühlen kristallisieren würde. Der dicht verschlossene Tiegel wurde in einen bereits angeheizten Kohlenofen gebracht und darin zirka 15 Minuten belassen. Beim Öffnen des erkalteten Tiegels fand sich das Natrium als aufschwimmende Schicht vor. Gelöst in Alkohol, hinterließ es nur Spuren von Thoriummetall, was darauf hinweist, daß dasselbe in Natrium ganz unlöslich oder nur spurenweise löslich ist. Die Salzschmelze selbst wurde in Wasser gelöst, nachdem zuvor mit Alkohol die geringen Mengen Natrium entfernt worden waren, die sich noch verstreut in der Masse vorfanden.

Das erhaltene Metall war natürlich pulverförmig, keine Spur von Schmelzung zeigend. Unter dem Mikroskope waren deutlich zwischen den glänzenden Metallkörnern durchsichtige Partikel von Oxyd zu erkennen. Beim Auflösen des Metalls in konzentrierter Salzsäure blieb ein dunkelgrauer, pulverförmiger Rückstand, der sich auf Zusatz von einigen Tropfen

Digitized by Google

konzentrierter Salpetersäure sofort gelblichweiß färbte und, wie durch eine Analyse bestätigt wurde, aus Thoriumoxyd bestand.

Zur Analyse wurde das Metallpulver mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und, sobald die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure hinzugefügt und mit Wasser verdünnt. Das unlösliche Oxyd wurde abfiltriert und in der Lösung das Thorium mit Oxalsäure gefällt und nach Kalzination des Oxalates als Oxyd gewogen.

Eine der besten Metallproben ergab folgendes Analysenresultat:

0·3313 *g* Metall gaben 0·0503 *g* Oxyd, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3193 *g* ThO_2.

In 100 Teilen:

Th.......84·67
ThO_2 ....15·2

Das Metall und sein Oxyd sind stets innig gemengt und eine mechanische Trennung derselben durch Schlemmen ist unmöglich, da ihre spezifischen Gewichte, wie schon aus Nilson's Angaben hervorgeht, sehr hoch und überdies voneinander sehr wenig verschieden sind. Eine mikroskopische Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes zeigt auch, daß das Metall zum Teil äußerlich oxydiert ist, wodurch eben seine Auflösung in Säuren erschwert wird.

Die Ursache der Bildung des Oxydes ist offenbar darin zu suchen, daß das stark hygroskopische Chlorid während des Einfüllens in den Tiegel, so rasch dasselbe auch erfolge, doch Wasser anzieht, welches sich beim Erhitzen mit dem Chlorid zu Thoriumoxyd und Salzsäure umsetzt. Weiters kam noch dazu die schädliche Einwirkung der im Tiegel vorhandenen und beim Abkühlen in denselben eintretenden Luft.

Wir hofften diese Fehlerquellen dadurch auszuschalten, daß wir das Thoriumchlorid im Vakuum sublimierten und auch die Reduktion im luftleeren Raum vornahmen.

Vorversuche hatten uns gelehrt, daß die Reduktion unter diesen Bedingungen ohne jegliche Feuererscheinung verlaufe,

Digitized by Google

die Berzelius bei seinen Experimenten beobachtet hatte, und daß die Reaktion schon bei einer weit unterhalb Rotglut liegenden Temperatur einsetze.

Wir operierten deshalb in Glasröhren, und zwar in folgender Weise. In ein einseitig geschlossenes und im stumpfen Winkel gekrümmtes Jenenserrohr wurde das im Wasserstoffstrom sublimierte Thoriumchlorid eingefüllt und in den oberen Teil des Rohres frisch geschmolzenes Natrium gebracht. Das Rohr wurde mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und luftleer gemacht. Hierauf wurde es in einem Mermetofen zur Rotglut erhitzt, wobei das Chlorid rasch sublimierte und sich in Form einer kompakten Kristallmasse in den kälteren Partien des Rohres kondensierte. Während der Sublimation entwickelte sich stets Siliciumchlorid in reichlichen Mengen, ein Zeichen dafür, daß das Thoriumchlorid bei Rotglut sich mit der Kieselsäure des Glases umsetzte. Das sublimierte Chlorid war vollkommen rein, d. h. frei von Oxyd, wie folgende Analyse zeigt:

0·4436 *g* $ThCl_4$ gaben 0·3132 *g* ThO_2 und 0·6858 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $ThCl_4$
Th........	62·04	62·12
Cl.........	38·02	37·88

Es hinterblieb nach der Operation stets ein unsublimierbarer Rückstand, der größtenteils in Wasser löslich war und wechselnde Mengen Chlorid enthielt. Nach dem Abkühlen wurde das Natrium gegen das Chlorid hinuntergeschmolzen und das Gemisch beider zur Reaktionstemperatur erhitzt. Neuerliche Entwicklung von Siliciumchlorid bewies, daß auch bei dieser Operation das Glas angegriffen wurde, was natürlich Bildung von Thoriumoxyd zur Folge hatte. Alle nach dieser Methode dargestellten Metallproben enthielten auch wechselnde Mengen Oxyd, wie folgende Analysen zeigen:

I. 0·3406 *g* Metall gaben 0·0254 *g* ThO_2, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3600 *g* ThO_2.

Digitized by Google

II. 0·3813 *g* Metall gaben 0·0195 *g* ThO_2, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·4150 *g* ThO_2.

III. 0·3992 *g* Metall gaben 0·0123 *g* ThO_2, unlöslich in Königswasser.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
Th	92·89	95·6	—
ThO_2 ...	7·45	5·1	3·08

Das beste Metall enthielt also noch immer 3% Oxyd.

Die Eigenschaften des oxydhaltigen Metalls wurden schon von Nilson beschrieben und wir möchten nur hinzufügen, daß es sich schon beim Verreiben in der Reibschale von selbst entzündet, was überdies auch bisweilen eintritt, wenn man es bei 120° an der Luft trocknet. Wir haben es deshalb auch stets mit Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet.

Das im Vakuum dargestellte Metall bildet oft sehr glänzende Krusten, die direkt als kristallinische Aggregate erscheinen.

Daß der in Königswasser unlösliche Rückstand wirklich nur aus Thoriumoxyd besteht, wurde durch eine Analyse bestätigt.

0·0409 *g* dieses Rückstandes wurden in heißer konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung des Sulfates mit Oxalsäure gefällt, das Oxalat in Ammoniumoxalat gelöst und von neuem mit Salpetersäure gefällt. Es gab nach dem Glühen 0·0408 *g* ThO_2.

Das Studium der von Berzelius und Nilson angegebenen Methoden zur Darstellung des Thoriums sowie unsere eigenen Untersuchungen ließen es uns als unmöglich erscheinen, durch Reduktion des Thoriumchlorides mit Natrium oxydfreies Metall zu gewinnen, wie immer die Versuchsbedingungen seien.

Man erhält immer das Metall gemischt mit Oxyd, dessen Gehalt bis auf 3% erniedrigt werden konnte.

Wir wandten uns nunmehr dem Studium der bisher noch nicht ausgeführten Elektrolyse des geschmolzenen Thoriumchlorides zu.

Digitized by Google

Das Thoriumchlorid kann an der Luft nicht geschmolzen werden, da es sich schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur zersetzt. Hingegen schmilzt es leicht ohne Zersetzung im Vakuum. Von dieser Eigenschaft machten wir Gebrauch, um einen relativ leicht schmelzbaren Elektrolyten zu bereiten, bestehend aus einem Gemisch von Thoriumchlorid und Kaliumchlorid.

Thoriumchlorid wurde, wie schon oben beschrieben, in einem Jenenserrohr sublimiert und die Erhitzung so geleitet, daß das zugeschmolzene Ende des Glasrohres durch den Luftdruck eingedrückt und so der unsublimierbare Rückstand von dem reinen Chlorid abgeschlossen wurde. Sodann ließ man durch die Pumpe trockene Kohlensäure in das Rohr eintreten, öffnete dasselbe und füllte die der Formel $ThCl_4 2KCl$ entsprechende Menge frisch geschmolzenes Kaliumchlorid ein. Nachdem es von neuem mit der Pumpe verbunden und evakuiert worden war, wurde das Rohr nunmehr bis zum Schmelzen des Chloridgemisches erhitzt.

Dieses geschmolzene Doppelchlorid, welches sich beim Aufschneiden des Rohres leicht ablöste, diente uns als Elektrolyt. Sein Schmelzpunkt konnte noch dadurch herabgedrückt werden, daß man statt des Kaliumchlorides allein ein Gemisch von Kalium- und Natriumchlorid verwandte.

Als Ektrolysengefäß benützten wir Porzellantiegel, was natürlich den Nachteil hatte, daß dieselben bei der noch immer hohen Schmelztemperatur des Elektrolyten, zirka 600°, angegriffen wurden.

Als Elektroden dienten dünne Graphitstäbe und als Heizquelle zum Schmelzen des Elektrolyten ein elektrischer Widerstandsofen. Sobald der Strom den Elektrolyten passierte, war eine äußere Erhitzung nicht mehr nötig, da die Schmelze dann durch den Elektrolysenstrom selbst flüssig erhalten wurde.

Um so weit als möglich eine Zersetzung des Elektrolyten durch den Luftsauerstoff zu verhindern, wurde der Tiegel mit einem Deckel verschlossen, der Öffnungen für die Elektroden und ein Gaszuleitungsrohr besaß, durch welch letzteres ein Strom trockenen und absolut sauerstofffreien Stickstoffs über die Schmelze geleitet wurde.

Digitized by Google

Elektrolysiert wurde mit einem Strome von zirka 3·5 Ampère und 110 Volt.

Nach $^1/_2$- bis $^3/_4$stündiger Dauer wurde die Elektrolyse unterbrochen, da sonst der Tiegel allzu stark angegriffen wurde.

Beim Auflösen der Schmelze in Wasser fand sich das Metall in Form mehr oder minder gut ausgebildeter zusammengewachsener Kristalle als dicker Beschlag an der Kathode vor. Die wässerige Lösung war stets stark getrübt und bei ruhigem Stehen derselben setzte sich eine beträchtliche Menge Oxyd ab.

Das Metall wurde durch Dekantieren so gut wie möglich von beigemischtem Oxyde befreit, immerhin aber blieb welches zurück, wie sich beim Lösen in Salzsäure zeigte, obwohl die mikroskopische Untersuchung kein Oxyd mehr erkennen ließ. Offenbar war es zwischen den Kristallen eingeschlossen und zeigte sich auch bei der Auflösung erst, wenn der Zusammenhalt der Kristalle aufgehoben wurde.

Die Ursachen der Oxydbildung waren unschwer zu erkennen. Einerseits wird das Glasrohr beim Zusammenschmelzen des Thoriumchlorides mit Kaliumchlorid angegriffen, worauf auch die Entwicklung von Siliciumchlorid während der Operation hindeutet, desgleichen auch die Porzellantiegel während der Elektrolyse und schließlich war es bei der gewählten Versuchsanordnung nicht möglich, vollständig den Luftzutritt zu dem feuerflüssigen Elektrolyten zu verhindern.

Die erste und die letzte Fehlerquelle konnten wir durch Änderung unserer Versuchsanordnung ausschalten, hingegen schlugen alle Versuche fehl, Elektrolysengefäße aus anderem Material als aus Porzellan zu verwenden. Platintiegel werden natürlich durch das an der Anode sich entwickelnde Chlor angegriffen, desgleichen Nickeltiegel.

Wir zogen es deshalb vor, weiterhin in Porzellangefäßen zu arbeiten, unser Hauptaugenmerk darauf richtend, erstens einen von vornherein oxydfreien Elektrolyten anzuwenden, zweitens durch Abkürzung der Elektrolysendauer möglichst die Umsetzung des Thoriumchlorides mit der Kieselsäure des Glases hintanzuhalten und drittens in einer absolut sauerstofffreien Atmosphäre zu arbeiten.

Digitized by Google

Dabei leitete uns immer die Hoffnung, daß es vielleicht gelingen werde, das Metall in größeren und losen Kristallen zu erhalten.

Oxydfreien Elektrolyten bereiteten wir in folgender Weise. In das Jenenserrohr, welches das zu sublimierende Thoriumchlorid enthielt, wurde eine Röhre, gebildet aus einem zusammengerollten Platinblech, derart hineingeschoben, daß das Chlorid hineinsublimieren mußte. Das Glasrohr selbst wurde in ein Porzellanrohr eingekittet, welches evakuiert werden konnte. So wurde verhindert, daß das Glasrohr durch den Luftdruck eingedrückt werde. Nach dem Erkalten wurde das Platinrohr herausgezogen und beim Aufrollen desselben löste sich das reine Chlorid in Form eines kompakten Zylinders ab. Dieser wurde rasch in einem Platinschiffchen mit frisch geschmolzenem Kaliumnatriumchlorid überdeckt, in das Porzellanrohr eingeschoben, letzteres luftleer gepumpt und zum Schmelzen des Chloridgemisches erhitzt. Das geschmolzene Produkt sprang nach dem Abkühlen leicht von den Wandungen des Schiffchens ab. In dieser Weise wurde möglichst Wasseranziehung durch das hygroskopische Chlorid vermieden.

Um nun in sauerstofffreier Atmosphäre arbeiten zu können, verwandten wir als Elektrolysengefäße statt Tiegel U-Röhren aus Berliner Porzellan. Die beiden Schenkel des Rohres wurden durch Korkstopfen verschlossen, welche drei Bohrungen besaßen: eine Bohrung in der Mitte, bestimmt zur Aufnahme der Graphitelektrode, und seitlich derselben je eine für das Gaszuleitungs- und für das Gasableitungsrohr. Als indifferentes Gas diente reiner Stickstoff, der durch Waschen mit Chromchlorürlösung von den letzten Spuren Sauerstoff befreit wurde. Um ein Anbrennen der Korkstopfen zu vermeiden, wurden die Enden des Porzellanrohres mit von Wasser durchflossenen Bleirohren umwickelt.

Trotzdem die Dauer der Elektrolyse auf 20 Minuten beschränkt wurde, waren die U-Röhren im Inneren stärker angegriffen als die Tiegel bei doppelt so langer Inanspruchnahme. Dies erklärt sich daraus, daß infolge des größeren Abstandes der Elektroden der Widerstand größer und infolgedessen auch die Temperatur höher war.

Digitized by Google

Doch gelang es immerhin, den Oxydgehalt des Metalles bis auf 5% herabzudrücken, wie folgende Analysen zeigen.

I. 0·3478 *g* Metall gaben 0·0494 *g* ThO_2, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3385 *g* ThO_2.
II. 0·3987 *g* Metall gaben 0·0315 *g* ThO_2, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·4197 *g* ThO_2.
III. 0·3564 *g* Metall gaben 0·0183 *g* ThO_2, unlöslich in Königswasser, und nach Kalzination des Oxalates 0·3870 *g* ThO_2.

In 100 Teilen:

	I.	II.	III.
Th	85·5	92·5	95·4
ThO_2	14·2	7·9	5·1

Dieses Metall zeigt unter dem Mikroskope keine Spur von Oxydation, erscheint vielmehr sehr glänzend in oft sehr deutlichen, offenbar hexagonalen zusammengewachsenen Kristallen. Es ist viel leichter angreifbar durch Salzsäure als das durch Reduktion mit Natrium bereitete.

Der Mißerfolg unserer Bemühungen, reines Thoriummetall durch Reduktion oder Elektrolyse seines Chlorides darzustellen, veranlaßte uns, zu versuchen, das oxydhaltige Metall durch Umschmelzen zu reinigen.

Gelegentlich einer Elektrolyse, bei welcher sich ein Lichtbogen zwischen der Anode und dem die Kathode umhüllenden Metall gebildet hatte, fanden wir beim Auflösen der Schmelze Metallkügelchen, die vollkommen geschmolzen waren und sich mit einem Hammer platt klopfen ließen. Sie besaßen nahezu silberweiße Farbe und lösten sich vollkommen in Salzsäure auf ohne Hinterlassung von Oxyd. Die Lösung gab alle charakteristischen Reaktionen des Thoriums.

Diese Beobachtung ließ uns vermuten, daß die Schmelztemperatur des Thoriums nicht allzu hoch sein werde, und wir untersuchten zunächst, ob sie mittels eines elektrischen Widerstandsofens erreichbar sei. Deshalb wurde das zu Pastillen gepreßte Metall in einem Magnesiaschiffchen in ein Berliner Porzellanrohr gebracht und letzteres mittels einer Quecksilberluftpumpe evakuiert und sodann im elektrischen Ofen

Digitized by Google

von Heraeus erhitzt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes gemessen, dessen Lötstelle sich in der Nähe des Schiffchens befand. Das eine Ende des Porzellanrohres war mit einer aufgekitteten Glasscheibe verschlossen, wodurch es möglich war, das Thorium während der Operation zu beobachten. Gegen 1440° begann das Porzellanrohr sich abzuplatten, womit der Versuch ein Ende fand, ohne daß auch nur die geringste Veränderung der Metallpastillen zu beobachten gewesen wäre. Der Schmelzpunkt des Thoriums liegt also oberhalb 1440°.

Nunmehr versuchten wir ihn mit Hilfe des elektrischen Flammenbogenofens zu erreichen. Da in diesem Falle ein Arbeiten im Vakuum nicht möglich war, so suchten wir das Metall dadurch vor Verbrennung zu schützen, daß wir es mit festgepreßtem Thoriumoxyd umgaben. Ein kleiner Kohlentiegel wurde mit Oxyd angefüllt, dieses festgestampft und sodann in der Mitte des so erhaltenen Oxydblockes eine Höhlung ausgebohrt, welche zur Aufnahme der Metallpastille bestimmt war. Der Tiegel war überdies noch während der Erhitzung mit einem dichtschließenden Deckel verschlossen. Die Stromstärke wurde während zwei Minuten allmählich bis auf 400 Ampère bei 100 Volt gesteigert. Nach dem Abkühlen fanden wir die Oxydhülle stark zusammengebacken und zum Teil karburiert, ähnlich so auch das Metall, von dem ein Teil verdampft war. Doch stießen wir beim Zerreiben des Oxyds auf einige Metallkügelchen, bestehend aus vollständig geschmolzenem Thorium, welche ohne Rückstand in Salzsäure löslich waren und in Bezug auf Aussehen und Duktilität den bei der Elektrolyse erhaltenen glichen.

Wir beabsichtigen, diese Schmelzversuche unter veränderten Bedingungen fortzusetzen, sind aber durch die Abreise des einen von uns genötigt, die bis heute erhaltenen Resultate zu publizieren.

Digitized by Google

Über einen Fall von wahrscheinlicher Stereoisomerie beim Guanidin

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Mai 1906.)

Anläßlich der Beschreibung einer quantitativen Bestimmungsmethode des Guanidins durch Fällen mit Pikrinsäure[1] erwähnt Prof. Emich das Vorhandensein zweier Kristallmodifikationen des Pikrates,[2] von denen die eine ungleich häufiger und leichter zu erhalten ist als die andere. Während die erstere, hackenförmige oder gezähnte, durch fortgesetzte Zwillingsbildung zu stande kommende Platten, die in Fig. 1 nochmals abgebildet wurden, bei der Fällung jedes wasserlöslichen Guanidinsalzes mit Pikrinsäure und aus Guanidin der verschiedensten Herkunft entsteht, ist die Bildung der anderen Modifikation, rosetten- oder kugelförmig angeordnete Nadeln (Fig. 2), nur aus der Base bekannt, die durch Spaltung des sauren Methylbiguanidsulfats mit Barythydrat gewonnen wird. In der Folge sollen des kürzeren Ausdruckes wegen die Platten stets »erste«, die kugelförmigen Gebilde »zweite Form« Pikrat genannt werden. Mögen die Bedingungen der Guanidinbildung noch so sehr variiert, die Verhältnisse auf noch so verschiedene Weise abgeändert werden, immer war es nur der eine eben

[1] Monatshefte für Chemie, *12* (1891), 23 ff.

[2] Ebenda, Fußnote.

Digitized by Google

genannte Weg, der zur zweiten Form führte, so daß die erste Form als der allgemeine, die zweite aber nur als spezieller

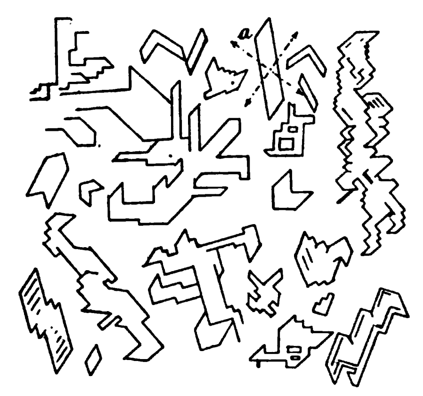


Fig. 1.

Fall angesehen werden muß. Die Beantwortung der Frage, wieso diese beiden so ganz verschiedenen Kristallformen mit



Fig. 2.

merkwürdiger Konsequenz auftreten und worin der Grund dafür zu suchen ist, läßt Prof. Emich dort offen, so daß ich sie zum Gegenstand der nachstehenden Untersuchungen machen konnte.[1]

[1] Vergl. die vorläufige Mitteilung im Akad. Anzeiger vom 2. April 1903.

Digitized by Google

Zunächst glaubte ich, diesen Grund in einer Art von Dimorphismus suchen zu müssen und ging daher darauf aus, die verschiedenen Konstanten der beiden Pikratformen, wie Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w. zu bestimmen, da, wie später erwähnt wird, das bloße Umkristallisieren derselben aus den verschiedensten Lösungsmitteln und unter den verschiedensten Bedingungen nicht die Möglichkeit bot, die eine in die andere Form überzuführen. Schon daraus folgt mit ziemlicher Sicherheit, daß unter solchen Umständen an einen Fall von Dimorphismus kaum mehr gedacht werden kann, sondern der Grund der Erscheinung in etwas anderem liegen muß. In der Hoffnung, durch einen eventuell bestehenden Unterschied dieser Konstanten den Schlüssel zur Lösung der Frage zu finden, wurde ich aber getäuscht, indem alle gefundenen Zahlenwerte mit Ausnahme der die Löslichkeit der beiden Formen betreffenden befriedigend übereinstimmen. Die kleinen Abweichungen jener Werte voneinander dürften bloß durch die unvermeidlichen Versuchsfehler bedingt sein. Durch all diese Versuche ist also, weil, wie eben erwähnt, nur die Löslichkeitskurven für die zwei Formen sich nicht decken, mit anderen Worten, die zweite Form in Wasser leichter löslich ist,[1] bloß das einzige konstatiert, daß die erste Form die stabilere Modifikation darstellt.

Das Nächstliegende war, den Fall durch Isomerieverhältnisse zu erklären. Da infolge der sicher feststehenden planen Konfiguration des Guanidinpikratmoleküls an eine Stellungsisomerie o. dergl., mit einem Wort, an eine Isomerie in der Ebene nicht zu denken ist, so käme lediglich die Raumisomerie in Betracht. Diese in das Pikrinsäuremolekül zu verlegen, geht deshalb nicht an, weil es sich bei allen in der Folge zu erwähnenden Versuchen, bei denen das Guanidin von der Pikrinsäure getrennt, dann wieder damit zusammengebracht, oder dasselbe nach den unterschiedlichsten Darstellungsmethoden erhalten worden war, zeigte, daß das Vermögen, je nach Umständen erste oder zweite Form Pikrat zu geben, eng

---

[1] Durch diese Tatsache ist es von vornherein ausgeschlossen, daß die eine Form eine Pseudomorphose der anderen darstellt.


Digitized by Google

mit der Base verknüpft ist und nur ihr zukommt. Außerdem ist eine verschiedene sterische Anordnung der Atomgruppen in der Pikrinsäure wohl ausgeschlossen und wenigstens bisher noch nie versinnbildlicht worden. So bleibt denn nichts anderes übrig, als die Stereoisomerie dem Guanidin zuzuschreiben. Dies kann nun theoretisch auf zwei Arten geschehen: entweder indem der doppelt gebundene Imid- oder der fünfwertige Amidstickstoff in Betracht gezogen wird.

In diesem Sinne bedingte die Überlegung, ob nicht noch andere Salze oder Doppelverbindungen des Guanidins mit Mineralsäuren, anorganischen Salzen, respektive analog der Pikrinsäure konstituierten organischen Körpern verschieden zu kristallisieren vermögen, einen weiteren Schritt in der Reihe der vorzunehmenden Versuche. Daß hiebei auch einige optisch aktive Säuren in den Kreis der Untersuchungen gezogen wurden, ist infolge der Vermutung geschehen, es könne beim Guanidinpikrat eine Stereoisomerie, bedingt durch eine Asymmetrie des doppelt gebundenen Imidstickstoffes, analog derjenigen bei Aldoximen, vorliegen. Möglicherweise konnte der Einfluß, den der asymmetrische Stickstoff auf die wechselnde Kristallform zweifellos ausübt, durch Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen noch gesteigert werden. Wie man sich diese erwähnte Cis-Transisomerie hier zu denken hätte, zeigen die beiden folgenden Formelbilder:

$$\begin{array}{l} NH_2—C—\overset{*}{N}H_2.(OH).C_6H_2(NO_2)_3 \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; N—H \end{array}$$

und

$$\begin{array}{l} NH_2—C—\overset{*}{N}H_2(OH).C_6H_2.(NO_2)_3 \\ \qquad\;\; \| \\ \quad H—N \end{array}$$

Die zweite Möglichkeit einer stereochemischen Isomerie besteht beim Guanidin darin, daß der fünfwertige, in obigen Formeln mit einem * bezeichnete Amidstickstoff, durch verschiedene Anordnung der seine fünf Valenzen absättigenden Atome, respektive Atomgruppen im Raum als asymmetrisch angenommen wird. Bei all den Salzen und Doppelverbindungen,

Digitized by Google

die zur Entscheidung dieser Frage dargestellt worden waren, konnte aber kein Unterschied, sondern im Gegenteil eine gute Übereinstimmung der mikroskopischen Bilder konstatiert werden, soweit sie sich eben auf diese einfache Weise konstatieren läßt. Auf diesem Wege war also die Entscheidung kaum zu erwarten.

Deshalb war es von Interesse und Wichtigkeit, festzustellen, ob und wie sich etwa die eine in die andere Form überführen läßt, wie dies bekanntlich bei Isomeren von der Art der Aldoxime oder Ketoxime der Fall ist. Es wurden denn auch die verschiedensten Wege eingeschlagen, um zu diesem Ziele zu gelangen, leider mit wenig positivem Erfolge. Denn ebenso wie das zu erwähnende fraktionierte Umkristallisieren unter Variation der Bedingungen keine Änderung in den beiden Modifikationen herbeiführte, ebenso verliefen alle anderen Parallelversuche mit den beiden Formen erfolglos, soferne durch dieselben nicht eine Änderung der molekularen Zusammensetzung überhaupt veranlaßt wurde. War von der ersten Form ausgegangen worden, sei es, daß das Pikrat selbst, sei es, daß das Carbonat, das die entsprechende Form bei der Fällung mit Pikrinsäure gibt, in Arbeit genommen wurde, so resultierte schließlich nach Ablauf des betreffenden Prozesses immer wieder dieselbe Kristallform. So wurde z. B. Guanidinpikrat (erste Form) in das Carbonat verwandelt, dieses umkristallisiert, mit Glycocoll die Doppelverbindung hergestellt, diese mit Salzsäure zerlegt und wieder mit Pikrinsäure gefällt. Darnach kristallisierte das Salz wieder unverändert als erste Form aus. Ebenso verhielt sich die zweite Form.

Bei diesen Parallelversuchen, wie auch bei den gleich zu erwähnenden Guanidinsynthesen wurde hauptsächlich auf jene Prozesse Gewicht gelegt, die in alkalischer Lösung vor sich gehen, da ja auch bei der Bildung der zweiten Form über das Methylbiguanid die basische Reaktion die vorherrschende ist. Die Resultate dieser Versuche gaben wenig Hoffnung, daß es gelingen würde, die eine in die andere Form zu verwandeln. Nur durch Zufall gelang es mir schließlich doch. Durch äußere Umstände veranlaßt, wurden Guanidincarbonat, das auf noch näher zu beschreibendem Wege aus dem Pikrat der zweiten Form

Digitized by Google

dargestellt worden war und gleich nach der Darstellung mit Pikrinsäure wieder zweite Form gab, sowie dessen Glycinverbindung 8 Wochen stehen gelassen. Als nach dieser Zeit die Base abermals als Pikrat gefällt wurde, erhielt ich aus beiden die Platten, d. h. also die erste Form, und eine Wiederholung des Versuches, bei dem nur 4 Wochen zwischen der Darstellung und Fällung verstrichen, hatte dasselbe Ergebnis. So war denn die Möglichkeit, die zweite in die erste Form zu verwandeln, erreicht und dieser Vorgang, als in längerer Zeit von selbst vor sich gehend, dargetan; der entgegengesetzte Prozeß konnte aber experimentell nicht verwirklicht werden; daraus folgt auch wieder, daß die erste Form die stabilere ist.

Wenn auch die Anstellung der folgenden Versuche im wesentlichen auf dasselbe hinausläuft, wie die der eben besprochenen, so war ihr Hauptzweck doch der, zu erfahren, ob nur auf dem einen Weg, nämlich durch Spaltung des sauren Methylbiguanidsulfats mittels Ätzbaryt die zweite Form zu erhalten ist oder ob nicht eine von den ziemlich zahlreichen Guanidinsynthesen auch die zweite Form Pikrat liefert. So probierte ich denn sämtliche Darstellungsweisen dieser Base durch, insoweit sie nicht zu demselben Zwecke schon von Prof. Emich ausgeführt worden waren, konnte aber durchwegs nur die Bildung der ersten Modifikation konstatieren. Auch E. Fischer, welcher bekanntlich, wie später noch erwähnt werden wird, bei Spaltungen von Purinkörpern Guanidin erhielt und dieses mit Pikrinsäure identifizierte, erwähnte immer nur die erste Form.

Daraus, wie auch aus den Versuchen, die durch Spaltung, respektive Reduktion von komplizierteren Verbindungen, wie Biguanid, Guanin, Dicyandiamidin u. s. w. Guanidin lieferten, das mit Pikrinsäure gefällt, auch immer die »Platten« bildete, geht unzweifelhaft hervor, daß nicht nur bei Synthesen, sondern auch bei Spaltungsvorgängen die Tendenz zur Bildung der ersten Modifikation entschieden eine ausgeprägtere ist. Auffallend bleibt dabei nur, daß auch das gewöhnliche Biguanid, bei dem doch die Verhältnisse der Darstellung analog denjenigen des Methylbiguanids sind, bei der Spaltung mit Ätzbaryt ausschließlich erste Form liefert und daß keiner der

Digitized by Google

aufzuzählenden Versuche die Bedingungen für die künstliche Überführung der zweiten in die erste Form bot.

Nach all dem hier kurz Skizzierten scheint es, als ob man sich für eine Stereoisomerie des doppelt gebundenen Imidstickstoffes aussprechen müßte. Im Fall einer Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffes wäre voraussichtlich ein häufigeres Auftreten der zweiten Modifikation zu erwarten. Dies ist aber, wie aus dem ziemlich umfangreichen Tatsachenmateriale zu ersehen ist, keineswegs der Fall, es müßte denn sein, daß die günstigsten Bedingungen für das Entstehen der Nadeln doch noch nicht aufgefunden wurden.

I. Vergleichende Untersuchungen der beiden Guanidinpikrate.

A. Bestimmung chemischer und physikalischer Konstanten derselben.

Um zu allen folgenden Versuchen gleichartiges Ausgangsmaterial verwenden zu können, wurde zunächst erste und zweite Form Pikrat in größeren Mengen dargestellt.

Die erste Form gewann ich auf die einfachste Weise durch Fällen eines in Wasser leicht löslichen Guanidinsalzes — hier käufliches Guanidincarbonat (von Gebrüder Kunert, Türmitz bei Aussig a. E.) — mit einer nicht zu konzentrierten Lösung zweimal umkristallisierter Pikrinsäure. Sowohl gleich nach dem Fällen als auch nach öfterem Umkristallisieren des gelben Niederschlages erwies sich dieses Präparat als vollkommen gleichförmig, zum Unterschiede von einem vor Jahren auf die gleiche Weise hergestellten, bei dem sich in den letzten Mutterlaugen vom Umkristallisieren eine allerdings nicht große Menge von Kristallen der zweiten Form einheitlich anreicherte. Ob diese der Hauptkristallisation (erste Form) von Haus aus beigemengt war oder ob sie im Laufe der Jahre durch Umwandlung entstanden ist, kann jetzt nicht mehr festgestellt werden. Die beiden so getrennten Modifikationen wurden ohneweiters den betreffenden Hauptmengen zugesondert.

Digitized by Google

Nicht so rasch und einfach gestaltete sich die Darstellung der zweiten Form Pikrat, da zunächst aus Dicyandiamid — aus Thioharnstoff durch Entschwefeln mit Quecksilberoxyd[1] und nachheriges Polymerisieren mit Ammoniak gewonnen (Natriumcyanamid war zur Zeit noch nicht Handelsprodukt) — und überschüssigem 33prozentigen Methylamin nach Reibenschuh[2] das Methylbiguanidkupfersulfat dargestellt und daraus durch Entkupfern mit Schwefelwasserstoff, Konzentrieren und Fällen des Filtrates davon mit Alkohol das saure Methylbiguanidsulfat synthetisiert werden mußte. Dies nach Emich[3] mit Baryumhydroxyd gespalten, mit Kohlensäure der überschüssige Baryt gefällt, eventuell unzersetztes Biguanid mit Kupfervitriollösung entfernt, mit Schwefelwasserstoff das Kupfer abgeschieden und das Filtrat eingeengt, gab, mit Pikrinsäure im Überschusse versetzt, durchwegs die kugelförmigen Nadelaggregate als feinkörnigen, gelben Niederschlag. Die Farbe dieses Salzes war im Vergleiche zu der der ersten Form ungleich heller. Auch hiebei war nach mehrmaligem Umkristallisieren keine Veränderung im Habitus und in der Einheitlichkeit der Kristalle zu bemerken. Daß diesem Produkte kein pikrinsaures Methylguanidin beigemengt war, das in langen, gelben Nadeln kristallisiert,[4] davon überzeugte ich mich durch die Isonitrilreaktion, die gänzlich versagte, während sie deutlich auftrat, sobald dem Guanidinpikrat kleine Mengen pikrinsaures Salz der Methylverbindung zugesetzt wurden, die nach Erlenmeyer[5] aus Cyanamid und Methylaminchlorhydrat durch Erhitzen auf 110 bis 120° C. in der Bombe erhalten worden war. Beide Modifikationen verhielten sich beim Erhitzen im Röhrchen gleich, indem sie bei 280° C. noch nicht schmolzen, sich höchstens dunkler färbten. Ebenso erwiesen sich beide als kristallwasserfrei.

Stickstoffbestimmungen nach Dumas, sowohl an den frisch gefällten als auch an den über 10 Jahre gestandenen

---

1 Vergl. Volhard, Journal für prakt. Chemie, *9*, 24 ff. (1874).

2 Monatshefte für Chemie, *4*, 388 ff. (1883).

3 Monatshefte für Chemie, *12*, 14 und 15 (1891).

4 Vergl. Brieger, Ptomaïne, *3*, 33.

5 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *3*, 896.

Digitized by Google

und nun getrennten Präparaten beider Formen angestellt, ergaben Werte, die untereinander und mit der Theorie befriedigend übereinstimmen. Es lieferten nämlich:

1. 0·2859 *g* Guanidinpikrat (erste Form), bei 110° getrocknet, aus dem alten Präparate durch fraktioniertes Umkristallisieren gewonnen, gaben 76 *cm*³ Stickstoff bei 736 *mm* und 20·5° C., über Kalilauge von der Tension 16·63 *mm* abgelesen.
2. 0·1542 *g* Pikrat (zweite Form) derselben Provenienz, bei 110° C. getrocknet, gaben 40·6 *cm*³ Stickstoff bei 739 *mm* und 19° C., über Kalilauge von der Tension 15·39 *mm* abgelesen.
3. 0·1715 *g* Guanidinpikrat (erste Form), frisch dargestellt, bei 110° C. getrocknet, gaben 45·5 *cm*³ Stickstoff bei 732·6 *mm* und 15·5° C., über Kalilauge von der Tension 12·18 *mm* abgelesen.
4. 0·2397 *g* Substanz (zweite Form), frisch dargestellt, bei 110° C. getrocknet, gaben 63·6 *cm*³ Stickstoff bei 734 *mm* und 18·5° C., über Kalilauge von der Tension 13·88 *mm* abgelesen.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_5N_3.C_6H_2OH.(NO_2)_3$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
N	29·20	29·39	29·43	29·80	29·38

In dieser Hinsicht ist also kein Unterschied zwischen den beiden Formen zu konstatieren.

Von Interesse war es nun, zu erfahren, wie sich die beiden Modifikationen Guanidinpikrat, das wie alle Guanidinsalze nach Emich[1] zwei Drittel des Gesamtstickstoffes — nämlich den der beiden Amidogruppen — mit Knop'scher Bromlauge[2] als solchen abgibt, dieser gegenüber verhalten, ob, mit anderen Worten, in beiden Fällen der ganze Amidstickstoff frei und nicht der eine durch eine vielleicht in stereochemischer Hinsicht geänderte Lagerung im Molekül zurückgehalten wird. Um dies festzustellen, wurde die Zersetzung mit Bromlauge im Hüfner's Apparate[3] vorgenommen.

Dieser Versuch gestaltete sich aber infolge der Schwerlöslichkeit des Pikrates und in Anbetracht des verhältnismäßig ziemlich beschränkten Zersetzungsraumes einigermaßen umständlich, da in diesem Raum eine nur äußerst

[1] L. c.

[2] Fresenius, Zeitschr. für anal. Chemie, *9*, 225.

[3] Journal für prakt. Chemie, [2], *3*, 7.

Digitized by Google

geringe Menge des Pikrates in Lösung hätte gebracht werden können und das Beschicken des Apparates mit festem Salze deshalb nicht anging, weil bei der ziemlich stürmischen Stickstoffentwicklung Pikratteilchen bis ins Meßrohr hinauf mitgerissen werden, wo sie sich der weiteren Zersetzung entziehen. Daher wurde vor dem Versuche die Pikrinsäure teilweise entfernt. Dies geschah mit Akridinchlorhydrat nach Anschütz.[1] Der Punkt, wo gerade alle Pikrinsäure ausgefällt ist, kann aber wegen des sehr voluminösen Akridinpikratniederschlages nur schwer erkannt werden und ein geringer Überschuß von Akridinchlorhydrat ist infolge der mit der Bromlauge sich bildenden Akridinflocken, die in die Meßröhre hinaufsteigen und hier die Ablesung stören würden, auch mißlich. Deshalb darf die Pikrinsäure nicht ganz gefällt werden, worauf von der Fällung in eine Glasschale abgesaugt und das Filtrat nach dem Einengen auf das gewünschte kleine Volumen quantitativ in den Zersetzungsraum des Hüfner'schen Apparates gespült wird. Trotzdem konnten nur Quantitäten zur Untersuchung gelangen, die im allgemeinen bei gewichtsanalytischen Bestimmungen als zu klein angenommen werden. Um aber die Zulässigkeit so geringer Mengen, bei dieser Methode wenigstens, zu erweisen, wurde mit Harnstoff in ebenso minimaler Quantität eine Zersetzung vorgenommen, deren Resultat, wie die der Spaltungen meiner Substanzen, im folgendem mitgeteilt werden. Nach dem teilweisen Fällen der Pikrinsäure mit Akridinchlorhydrat gaben:

Erste Form.

1. 0·1572 *g* bei 110° C. getrocknetes Pikrat 12·6 *cm*³ Stickstoff bei 734 *mm* und 19·5° C., über Wasser abgelesen.
2. 0·0838 *g* bei 105° C. getrocknetes Pikrat 7 *cm*³ Stickstoff bei 733 *mm* und 17° C., über Wasser abgelesen.
3. 0·0376 *g* bei 105° C. getrocknete Substanz 3·3 *cm*³ Stickstoff bei 725·5 *mm* und 17° C., über Wasser abgelesen.

Zweite Form.

4. 0·0425 *g* bei 110° C. getrocknetes Pikrat 3·4 *cm*³ Stickstoff bei 730 *mm* und 20·5° C., über Wasser abgelesen.
5. 0·0425 *g* bei 110° C. getrocknete Substanz 3·7 *cm*³ Stickstoff bei 725·6 *mm* und 13·5° C., über Wasser abgelesen.
6. 0·0313 *g* bei 105° C. getrocknete Substanz 3·4 *cm*³ Stickstoff bei 734·5 *mm* und 18° C., über Wasser abgelesen.

In 100 Teilen:

Berechnet für 2 N aus $CH_5N_3.C_6H_2OH.(NO_2)_3$	Gefunden					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
9·72	8·87	9·27	9·70	8·77	9·79	9·18

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *17*, 438.

Digitized by Google

0·0110 *g* Harnstoff, bei 100° C. getrocknet, gaben 4·55 *cm*³ Stickstoff bei 735 *mm* und 18° C., über Wasser abgelesen.

In 100 Teilen:

Berechnet für 2 N aus CH_4N_2O	Gefunden
46·6	46·14

Wie man sieht, ist der Fehler, der bei Anwendung so kleiner Mengen zur Geltung kommt, auch ein eben noch zu vernachlässigender.

Um dem Übelstande, nur so geringe Mengen Substanz zur Zersetzung bringen zu können, abzuhelfen, verwendete ich V. Meyer's Dampfdichteapparat zu demselben Zweck, füllte in die Birne die nötige Menge Bromlauge, ließ die in ein kleines Röhrchen abgewogene Pikratmenge in fester Form in die Lauge fallen und bestimmte durch Luftverdrängung den freiwerdenden Stickstoff, der über Wasser aufgefangen und gemessen wurde. Diese Versuchsanordnung wurde viel früher und daher unabhängig von der vor einigen Jahren erfolgten Publikation von Mai und Silberberg, betitelt: »Gasanalytische Methoden mit dem V. Meyer'schen Dampfdichteapparat«,[1] zur Anwendung gebracht und lieferte die folgenden, im allgemeinen einwandfreien Daten. Hiedurch will ich auf keinem Falle die Priorität des Gedankens für mich in Anspruch nehmen, erwähne es bloß, weil die auf diesem Wege gefundenen Werte mir verläßlicher vorkommen als die eben mitgeteilten. Ich fand nämlich aus:

Erste Form.

1. 0·1602 *g* Pikrat bei 105° C. getrocknet, 13 *cm*³ Stickstoff bei 727·5 *mm* und 21° C.
2. 0·1696 *g* Pikrat bei 105° C. getrocknet, 14·2 *cm*³ Stickstoff bei 732·5 *mm* und 12° C.

Zweite Form.

3. 0·1541 *g* Pikrat bei 105° C. getrocknet, 12·9 *cm*³ Stickstoff bei 730·7 *mm* und 16° C.
4. 0·1518 *g* Pikrat bei 105° C. getrocknet, 12·6 *cm*³ Stickstoff bei 723 *mm* und 15° C., alles über Wasser abgelesen.

In 100 Teilen:

Berechnet für 2 N aus $CH_5N_3.C_6H_2.OH(NO_2)_3$	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
9·7	8·82	9·57	9·37	9·25

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, *35*, 4229 bis 4238 (1902). Vorläufige Mitteilung: Köthener, Chem. Zeitg., 1902, 26, Nr. 75.

Digitized by Google

Endlich wurden noch Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff in beiden Pikraten vorgenommen, deren Resultate ebensowenig wie die bisher mitgeteilten irgend welche Differenzen aufweisen. Hiezu wurden, wie zu den vorigen Versuchen, die von mir frisch dargestellten Präparate verwendet. Es gaben:

1. 0·1736 *g* bei 110° C. getrocknete Substanz (erste Form) 0·1848 *g* CO_2 und 0·0428 *g* H_2O.
2. 0·1950 *g* bei 110° C. getrocknete Substanz (zweite Form) 0·2079 *g* CO_2 und 0·0467 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_5N_3.C_6H_2.OH.(NO_2)_3$	Gefunden 1.	Gefunden 2.
C	29·16	29·01	29·07
H	2·80	2·71	2·66

Nachdem bei Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode mit Aceton und Wasser als Lösungsmittel keine einwandfreien Resultate erhalten worden waren, wurden dieselben nach der Gefrierpunktsmethode in wässeriger Lösung ausgeführt. Wie bei den Stickstoffbestimmungen nach Hüfner, entfernte ich zunächst die Pikrinsäure und stellte ein in Wasser leicht lösliches Guanidinsalz her, indem mit Akridinchlorhydrat oder -sulfat die Säure vollständig gefällt, das überschüssige Akridin mit Barythydrat, dieses dann mit Kohlensäure niedergeschlagen, hiedurch das Guanidin gleichzeitig in das kohlensaure Salz übergeführt und das Filtrat von Baryumcarbonat bis zur Kristallisation eingeengt wurde. Diesen etwas zeitraubenden Prozeß führte ich nur bei der zweiten Form durch, da Guanidincarbonat, das die erste Form gibt, selbstverständlich zu Gebote stand. Das Carbonat, das nötigenfalls nochmals umkristallisiert wurde, gab, zur Probe wieder mit Pikrinsäure versetzt, unverändert die Nadeln. Mit den beiden Arten von Carbonaten wurden nun, wie schon erwähnt, nach der Gefrierpunktsmethode die Molekulargewichte in Wasser als Lösungsmittel bestimmt. Die in Tabelle I zusammengestellten Resultate weisen eine befriedigende Übereinstimmung untereinander (und eine annähernde, mit dem

Digitized by Google

zweiten bis dritten Teil des für das Molekulargewicht berechneten Wertes) auf.

Tabelle I.

	Substanzmenge	Depression	Molekulargewicht		Lösungsmittel
			gef.	ber.	
Erste Form	0·7142 *g*	0·571°	86		
	1·7124	1·155	101	180	Wasser
	2·9640	1·750	116		
	0·8527	0·755	77		
	1·7144	1·426	82	180	Wasser
	3·2417	2·428	91		
Zweite Form	0·3568	0·330	73		
	0·7931	0·635	85	180	Wasser
	1·1584	0·850	94		
	0·3876	0·355	74		
	0·8029	0·620	88	180	Wasser
	1·1811	0·826	97		

Noch viel deutlicher zeigte sich diese Gleichmäßigkeit in Bezug auf die Dissoziation bei den gleich zu besprechenden Leitfähigkeitsbestimmungen. Diese wurden nach Kohlrausch's Methode in $^1/_{500}$-, $^1/_{1000}$- und $^1/_{2000}$-normalen Guanidinpikratlösungen beider Formen bei 20° C. ausgeführt.

Das Gefäß, in dem dieselben vorgenommen wurden, war ein Becher aus Porzellan von zirka 100 *cm*³ Inhalt. In diesen tauchten die beiden Elektroden, platinierte, kreisrunde Platinblechscheiben von 20 *mm* Durchmesser und 21 *mm* gegenseitigen Abstand. Die Kapazität wurde mit $^n/_{10}$- und $^n/_{100}$-KCl-Lösung bestimmt und im Mittel zu 0·2311 gefunden.

Bei Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmungen zeigte es sich, daß die Widerstände (*w*') der Flüssigkeiten ziemlich stark variierten, wie aus Tabelle II zu entnehmen ist; dies liegt wohl

Digitized by Google

darin, daß das Tonminimum im Telephon bei größeren Vergleichswiderständen (*w*) ziemlich unscharf wurde. Darauf dürften auch die zwar nicht erheblichen Differenzen in den Werten für das spezifische und molekulare Leitvermögen der entsprechenden Guanidinpikratlösungen, das nach Nernst berechnet wurde, zurückzuführen sein. Jedenfalls sieht man, daß diese Werte mit steigender Verdünnung untereinander immer besser übereinstimmen, mit anderen Worten, daß in verdünnten Lösungen die Dissoziation bei beiden Formen eine gleich weit vorgeschrittene ist, daß sich also auch in dieser Beziehung die zwei Modifikationen konform verhalten.

Tabelle II.

	Normalität der Pikratlösung	w	w'	λ_{20°	Mittel.	μ_{20°
Erste Form	1/500-normal	1000	1611	0·000143	0·000141	0·0706
		100	1654	0·000139		
	1/1000-normal	1000	2868	0·000080	0·000078	0·0781
		100	3025	0·000076		
	1/2000-normal	2000	5604	0·000041	0·0000415	0·0828
		1000	5536	0·000042		
Zweite Form	1/500-normal	1000	1754	0·000131	0·0001302	0·0651
		100	1784	0·000129		
	1/1000-normal	1000	2937	0·000078	0·0000770	0·0770
		100	3025	0·000076		
	1/2000-normal	10000	5625	0·0000410	0·0000412	0·0824
		8000	5502	0·0000415		
		6000	5538	0·0000412		
		4000	5524	0·0000413		
		2000	5547	0·0000411		
		1000	5601	0·0000412		

$$\lambda_{20^\circ} = c_{20^\circ} \frac{a}{b \cdot w}; \qquad \mu_{20^\circ} = \frac{\lambda_{20^\circ}}{\text{Normalität}}.$$

Digitized by Google

a und b = Brückenablesungen.
w = Vergleichswiderstand in Ω.
w' = Widerstand der Lösung bei 20° in Ω.
$\lambda_{20°}$ = Spezifische Leitfähigkeit bei 20° C.
$\mu_{20°}$ = Molekulare Leitfähigkeit bei 20° C., nach Nernst berechnet.

Mit diesen Beobachtungen hängen jene innig zusammen, die anläßlich der Ausführung von Löslichkeitsbestimmungen der beiden Formen in Wasser gemacht wurden. Die Temperaturen, bei denen ich diese Versuche ausführte, waren 0°, 9°, 20°, 40°, 60° und 80° C. Die Konstanz derselben wurde im ersten Falle durch schmelzendes Eis, im zweiten durch kontinuierlich fließendes Wasserleitungswasser und in den übrigen Fällen durch Einstellung eines Thermostaten erzielt. Was die Ausführung der Versuche anbelangt, so ließ ich die Salze beider Formen in Stöpselgläsern mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers übergossen, gleichzeitig und gleich lang, gewöhnlich 24 bis 48 Stunden in dem betreffenden Bade, unter oftmaligem Umschütteln eingesenkt. Hierauf wurde die filtrierte Lösung gewogen, auf dem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand bei 110° C. getrocknet und wieder gewogen. Hiebei stellte es sich nun heraus, daß bei niederen Temperaturen, also dann, wenn nur verdünnte Lösungen zu stande kommen können, die Löslichkeit der beiden Salze ziemlich gleich ist, daß sie aber für die zweite Form erheblich wächst, sobald bei höheren Temperaturen gearbeitet wird. Dies kann man aus der Tabelle III ersehen.

Wenn man von den kleinen Differenzen absieht, die die Werte des Leitvermögens aufweisen, so ist dies der einzige bisher konstatierte Unterschied zwischen den beiden Formen, der darauf hinausläuft, was schon eingangs erwähnt wurde, daß nämlich die Platten schwerer löslich, d. h. also stabiler sind als die Nadeln.

Diese weitgehende Übereinstimmung in den Konstanten der beiden Modifikationen zeigt sich auch noch beim spezifischen Gewichte der Lösungen wie der festen Substanzen.

Digitized by Google

Tabelle III.

Temperatur	Gewicht der Lösung in Gramm	Salz daraus in Gramm	Ein Teil Salz löst sich in — Teilen H_2O	100 Teile H_2O lösen — Teile Salz
Erste Form				
0°	9·7582	0·0037	2630	0·037
9	9·6076	0·0037	2595	0·038
20	6·4335	0·0039	1650	0·061
40	11·6078	0·0170	682	0·146
60	8·8967	0·0278	319	0·313
80	10·3897	0·0595	174	0·574
Zweite Form				
0°	8·8098	0·0038	2317	0·043
9	14·1941	0·0071	1998	0·050
20	9·7105	0·0061	1590	0·063
40	8·1387	0·0135	602	0·166
60	8·3987	0·0311	270	0·370
80	7·6626	0·0606	125	0·800

Die Bestimmungen desselben, die auch durchwegs bei 20° C. ausgeführt wurden, erstreckten sich auf die bei den Leitfähigkeitsmessungen verwendeten $^1/_{500}$-normalen, bei 20° C. gesättigte Lösungen der Pikrate, auf die festen Pikrate und die daraus gewonnenen Carbonate. Bei denjenigen der festen pikrinsauren Salze benützte ich eine bei der Versuchstemperatur mit der betreffenden Form Pikrat gesättigte Lösung als Piknometerflüssigkeit, während bei den festen Carbonaten nach

Digitized by Google

Schröder[1] Petroläther (vom spezifischen Gewichte 0·642) zur Anwendung kam. Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle IV übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle IV.

	Pikrat				Carbonat	
	$^1/_{500}$-normale Lösung	bei 20° C. gesättigte Lösung	fest	Mol.-Vol.	fest	Mol.-Vol.
Erste Form..	1·00029	1·00042	1·663	173	1·243	145
Zweite » ..	1·00036	1·00047	1·652	174	1·239	145

Auch eine Untersuchung der Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Pikratformen ließ, wie die ihrer Zersetzungsgeschwindigkeiten, keine wesentlichen Unterschiede erkennen.

Diffusionsversuch. Je 0·35 *g* der beiden Formen wurden in je 1000 *cm*³ Wasser gelöst und diese Lösungen in Pergamentbeutel gegossen, die je von $^1/_2$ *l* destilliertem Wasser umgeben waren. Die Versuche wurden unter den gleichen Bedingungen parallel ausgeführt. Damit ein Verdunsten des Wassers unmöglich sei, standen die Diffusionsgefäße mit einer Glocke bedeckt, in einer Schale über Wasser. Nach 48-, 120-, respektive 168stündigem Stehen wurden von dem Außenwasser je 50, respektive 100 *cm*³ (letzter Versuch) herauspipettiert, zur Trockene eingedampft und gewogen. Bei dem zweiten und dritten Versuche wurden überdies die Pergamentsäcke vertauscht. Die Gewichte der Rückstände sind fast die gleichen, die Diffusionsgeschwindigkeiten also übereinstimmend, was nach den gleichen Molekulargewichten vorauszusehen war. Auch nach dem Diffundieren blieben die Kristallformen unverändert.

---

[1] Schröder fand das spezifische Gewicht des Guanidincarbonats gleich 1·238 bis 1·251. — Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *13*, 1072.

Digitized by Google

I. Versuch: Diffusionsdauer 120 Stunden.

	Erste Form	Zweite Form
50 cm^3 Lösung geben Rückstand	0·0117 *g*	0·0152 *g*

II. Versuch: Diffusionsdauer 48 Stunden. Vertauschte Membranen.

	Erste Form	Zweite Form
50 cm^3 Lösung geben Rückstand	0·0090 *g*	0·0088 *g*

III. Versuch: Diffusionsdauer 168 Stunden.

	Erste Form	Zweite Form
100 cm^3 Lösung geben Rückstand	0·0145 *g*	0·0160 *g*

Zersetzungsversuch. Nach Baumann[1] wurden die beiden Pikratformen mit Barytwasser gespalten. Annähernd gleiche Mengen der Formen wurden in einem gemeinschaftlichen Ölbade bei 110° C. mit vorgelegtem Kühler mit Baryumhydroxyd gekocht [ungefähr auf 0·5 *g* Pikrat 5 *g* $Ba(OH)_2$]. Das Destillat wurde in je 50 cm^3 $^n/_{10}$-Salzsäure aufgefangen und mit $^n/_{10}$-Ammoniak unter Anwendung von Lakmus als Indikator zurücktitriert. Die Zersetzung ein und derselben Portion wurde stufenweise vorgenommen in Zeiträumen von 10, 20 und 30 Minuten.

I. Versuch:

	Erste Form 0·4157 *g*	
	$^n/_{10}$-H Cl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 10 Minuten	9·4 cm^3	43·9%
» 20 »	5·7	26·6
» 30 »	5·3	24·3
Summe	20·4 cm^3	94·8%

	Zweite Form 0·4863 *g*	
	$^n/_{10}$-H Cl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 10 Minuten	10·7 cm^3	42·8%
» 20 »	7·1	28·2
» 30 »	6·3	25·0
Summe	24·1 cm^3	96·1%

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1376.

Digitized by Google

II. Versuch: Die Zersetzungskolben und Kühler wurden vertauscht und die Zersetzung in einem Zug (45 Minuten) vor sich gehen gelassen.

	Erste Form 0·5089 *g*	
	$^{n}/_{10}$-H Cl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 45 Minuten......	25·6 cm^3	97·2%

	Zweite Form 0·4197 *g*	
	$^{n}/_{10}$-H Cl-Verbrauch	Zersetzte Menge
Nach 45 Minuten......	20·8 cm^3	96·4%

Aus den angeführten Daten ist zu ersehen, daß weder Diffusions- noch Zersetzungsgeschwindigkeit bei den beiden Formen verschieden sind.

Gleichzeitig konnte beim Zersetzungsversuche beobachtet werden, daß bei 20 Minuten langem Kochen mit $Ba(OH)_2$ keine Veränderung zu Gunsten der einen oder anderen Pikratform und bei anhaltendem Erhitzen beiderseits der schon von Baumann[1] beschriebene Zerfall in Harnstoff eintritt, der durch seine und seines Nitrates Kristallform und durch den Schmelzpunkt (131°, respektive 131·5° statt 132°) identifiziert werden konnte. Die den Pikraten entsprechenden Carbonate verhielten sich bei gleicher Behandlung ebenso.

Anhangsweise möge hier noch bemerkt werden, daß ein optisches Drehungsvermögen bei der Lösung des Guanidincarbonats aus der zweiten Form Pikrat nicht zu bemerken war. Da aber nach Bodewig[2] rechts- und linksdrehende Kristalle des Guanidincarbonats auftreten, so wäre es denkbar, daß in dieser Erscheinung der Schlüssel für die akute Frage zu finden ist. Von diesem Gesichtspunkt aus soll dann der Gegenstand auch noch weiter verfolgt werden. Leider war es bisher nicht möglich, gut meßbare Kristalle des Carbonats der zweiten Form zu erhalten.

B. Vergleichende Untersuchungen von Guanidinsalzen und Doppelsalzen in gestaltlicher Hinsicht.

Da die im Vorstehenden mitgeteilten Versuche, die die Eigenschaften und Zusammensetzung der beiden Formen aus-

[1] L. c.

[2] Pogg. Ann., *157*, 122.

Digitized by Google

schließlich messend verfolgten, keine sichere Handhabe für die Erklärung der so merkwürdigen Erscheinung boten, so hoffte ich durch die Darstellung der verschiedensten Salze und Doppelverbindungen Körper zu finden, die wie das Pikrat auf zwei Arten zu kristallisieren vermögen, um dann an diesen mit dem gewünschten Erfolge dieselben Bestimmungen und Messungen zu wiederholen.

Als Ausgangsmaterial erschien das in Wasser leicht lösliche Carbonat am zweckmäßigsten, und zwar für die erste Form ein von Kahlbaum bezogenes, für die zweite Form das kohlensaure Salz, das aus einer neu dargestellten Portion Pikrat (zweite Form) gewonnen wurde. Um dieses letztere zu erhalten, war in diesem Falle Dicyandiamid (von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.) in Arbeit genommen und dieses nach der früher erwähnten Methode von Reibenschuh in das saure Methylbiguanidsulfat verwandelt worden. Die Identität desselben wurde durch eine Schwefelsäurebestimmung festgestellt:

I. 0·4156 *g* Substanz gaben 0·4512 *g* $BaSO_4$.
II. 0·3157 *g* Substanz gaben 0·3412 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_3H_9N_5.H_2SO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_4.........	45·07	44·72	44·53

Dieses Salz wurde nun, wie früher nach Emich mit $Ba(OH)_2$ gespalten und mit Pikrinsäure das Guanidinpikrat gefällt, welches mit Bromlauge nach Hüfner folgende Stickstoffwerte ergab:

I. 0·1632 *g* Substanz lieferten 14·1 cm^3 N bei 17·5° C. und 731·5 *mm* Barometerstand.
II. 0·1575 *g* Substanz lieferten 14·4 cm^3 N bei 17·5° C. und 734·5 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_5N_3.C_6H_2.OH.(NO_2)_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
2N.........	9·7	9·2	10·0

Digitized by Google

Um auf eine bequemere Weise als durch Fällung mit Akridinchlorhydrat u. s. w. vom Pikrat zum Carbonat zu gelangen, wurden einige Methoden durchprobiert, von denen die folgende sich als brauchbar erwies. Die heiße wässerige Pikratlösung wurde mit Schwefelsäure in geringem Überschusse versetzt — die beim Abkühlen auskristallisierende Pikrinsäure wurde abgesaugt — und nun mit einer konzentrierten Lösung von Naphthalin in Benzol ausgeschüttelt. Ein drei- bis viermaliges Ausschütteln genügte, um die wässerige Schichte farblos werden zu lassen. Diese wurde abgehoben, die Schwefelsäure mit Barythydrat, das überschüssige Baryum mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat eventuell noch mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Natürlich können auch die beiden Methoden kombiniert, d. h. zuerst ein Teil der Pikrinsäure mit Akridinchlorhydrat gefällt und dann der Rest in der angegebenen Weise ausgeschüttelt werden.

Bei der Analyse der erhaltenen farblosen Kristalle wurden folgende Resultate erzielt:

I. 0·3446 *g* Carbonat (erste Form) gaben durch direkte Wägung 0·0840 *g* CO_2.

II. 0·1772 *g* Carbonat (zweite Form) gaben durch direkte Wägung 0·0425 *g* CO_2.

III. 0·2979 *g* Carbonat (zweite Form) gaben durch direkte Wägung 0·0723 *g* CO_2.

IV. 0·2826 *g* Carbonat (zweite Form) gaben durch direkte Wägung 0·0686 *g* CO_2.

V. 0·2138 *g* Carbonat (zweite Form) gaben, mit Bromlauge zersetzt, 58·9 cm^3 N bei 21·5° C. und 732·1 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$	Gefunden: Erste F.	Zweite Form			
		I.	II.	III.	IV.	V.
CO_2	24·44	24·38	23·94	24·27	24·33	—
N	31·10	—	—	—	—	31·46

Hiedurch ist die Übereinstimmung der beiden Carbonate bezüglich ihrer quantitativen Zusammensetzung erwiesen. Gleichzeitig sei hier nochmals hervorgehoben, daß die beiden

Digitized by Google

Carbonate die entsprechenden Formen Pikrat unverändert lieferten.

Die Ausführung genauer Messungen, um die Herr Prof. R. Scharizer in dankenswerter Weise freundlichst sich bemühte, scheiterte aber an der Unmöglichkeit, in kurzer Zeit gut charakterisierte Kristalle der zweiten Form zu ziehen, während bei langsamem Wachstume derselben dieses Carbonat, wie später noch erwähnt wird, das ursprünglich zweite Form gab, sich dann in die erste Form umwandelt.

Alle anderen Salze und Doppelverbindungen wurden nur im Kleinen dargestellt, da infolge ihrer geringeren Kristallisationsfähigkeit die Aussicht auf Erfolg bei ähnlichen Messungsversuchen von vornherein eine geringe war. So brachte ich denn zumeist am Objektträger die nicht zu konzentrierten Lösungen der beiden Arten Carbonat mit den betreffenden Verbindungen zusammen und erhielt durchwegs dasselbe mikroskopische Bild von den betreffenden Kristallisationen.

Mit Salpetersäure bildeten sich beiderseits die großen Rhomboeder[1] des Guanidinnitrats, mit Salzsäure die regulären Kristalle des Hydrochlorats,[2] mit neutralem Kaliumchromat das in orangen Prismen, die treppenförmig angeordnet sind, kristallisierende Chromat,[3] mit Rhodanammonium die großen Blättchen des Rhodanids und mit benzolsulfonsaurem Natron beiderseits die Nadeln des benzolsulfonsauren Salzes. Die von Remsen und Garner[4] beschriebenen, neben den Nadeln auch noch auftretenden Blättchen dieser Verbindung konnten aber nicht beobachtet werden. Ebenso stimmten die Doppelsalze der beiden Guanidinchlorhydrate mit Goldchlorid (sattgelbe Nadeln von $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$)[5] und Platinchlorid [gelbe Nadeln von $(CH_5N_3.HCl)_2.PtCl_4$][5] sowie die aus den Nitraten mit Silbernitrat entstehenden langen, farblosen Spieße von $CH_5N_3.AgNO_3$[5] im Aussehen überein. Mit Pikrinsäure entstanden aber nach wie vor die beiden verschiedenen Formen.

Einige optisch aktive und solche Säuren, die infolge einer Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen stereomer sind, wie Fleischmilchsäure, Wein-, Schleim-, Äpfel-, Maleïn- und Fumarsäure, die aus dem schon eingangs auseinandergesetzten Grund auch mit den zwei Guanidincarbonaten zusammen-

---

[1] Vergl. A. W. v. Hofmann, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *1*, 146; und Strecker, Annalen der Chemie, *118*, 163.

[2] Vergl. Strecker, l. c.

[3] Vergl. Delitsch, Journal für prakt. Chemie [2], 9, 6.

[4] Vergl. Remsen und Garner, Amer. Chem. Journ., *25* (1901), 177.

[5] Vergl. A. W. v. Hofmann, l. c.

Digitized by Google

gebracht wurden, verhielten sich in den beiden Fällen auch gleich, sei es, daß sie beiderseits mit den Guanidinen überhaupt keine Fällung oder Kristallisation geben, sei es, daß beiderseits dieselben Formen, wie z. B. bei der Weinsäure radial angeordnete feine Nadeln ausfielen. Ebenso unwirksam, wie die angeführten Säuren, waren in Bezug auf die Bildung von kristallisierten Verbindungen folgende Nitro- und dem sym. Trinitrophenol ähnlich konstituierte Körper, von denen ich ein analoges Verhalten, wie bei der Pikrinsäure, erhoffte. Denn *o*- und *p*-Nitrophenol, *o*-Nitrozimtsäure, Aurantia, Dinitrokressol, sym.-Tribromphenol (Schmelzpunkt 94° C.) nach Körner[1] dargestellt, gaben mit Carbonaten weder eine Fällung noch eine Kristallisation, gleichgültig, ob in wässeriger oder alkoholischer Lösung gearbeitet wurde. Mit *m*-Nitrophenol (Schmelzpunkt 95° C.), aus *m*-Nitranilin (Schmelzpunkt 111·5° C.) nach Bantlin[2] dargestellt, erhielt ich zwar Kristalle, fächer- oder büschelförmig angeordnete Nadeln, die aber beiderseits identisch waren. Ähnlich verhielt sich Dinitronaphthol,[3] das in Form seines Kalksalzes angewendet, in den Lösungen der beiden Guanidine denselben voluminösen, orangegelben Niederschlag hervorrief, der aus langen, haarfeinen, verfilzten Nadeln bestand.

Da diese Verbindung leicht in etwas größerer Menge und in der nötigen Reinheit zu beschaffen war, so wurden mit ihr einige Parallelversuche angestellt. Sowohl im Trockenschrank bei 105 bis 110° C., wobei die Farbe der Präparate etwas dunkler wird, als auch im Schmelzpunktsröhrchen war das Verhalten derselben ein gleiches. Die Substanz aus der ersten Form schwärzte sich bei 255° C. (unkorr.) und zersetzte sich bei 261° C. (unkorr.), während diejenige aus der zweiten Form bei 258° C. (unkorr.) Schwärzung und bei 265° C. (unkorr.) Zersetzung zeigte. Desgleichen wurde das Färbevermögen dieser Verbindungen verglichen. Zu diesem Behufe wurden auf Probetuch Färbungen mit den gleich stark konzentrierten Salzlösungen unter Einhaltung der gleichen Bedingungen vorgenommen. Ebenso mit Martiusgelb selbst. Alle die Färbeproben waren zuerst gleich intensiv gelb gefärbt, blaßten in gleichem Maß ab, erwiesen sich also auch in gleichem Grade lichtunecht.

Schließlich seien noch negative Versuche mit Verbindungen erwähnt, die ein asymmetrisches Kohlenstoff- oder Stickstoffatom enthalten. Es wurden wieder jedesmal die zwei verschiedenen Guanidincarbonate mit den betreffenden Körpern am Objektträger zusammengebracht und doch konnten niemals entsprechend verschiedene Kristallisationen beobachtet werden. Glycocholsäure, Hippursäure, *d*-Kamphersäure (von E. Merck bezogen) gaben beiderseits entweder gar keine Fällung oder nach dem Eindampfen einen Sirup. 8-Oxychinolin, nach Skraup[4] hergestellt (Schmelzpunkt 73° C.), wurde nach Lippmann und Fleißner[5] ins Jodmethylat verwandelt (Zersetzungspunkt 142·5° C.)

---

[1] Liebig's Ann. der Chemie, *137*, 209.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *11*, 2100.

[3] Identitätsreaktion: Salzsäure erzeugte einen gelben, in Äther leicht löslichen Niederschlag.

[4] Monatshefte für Chemie, *3*, 536.

[5] Monatshefte für Chemie, *10*, 665.

Digitized by Google

und dieses mit den Carbonaten zusammengebracht. In beiden Fällen trat intensive Rotfärbung, aber keine Fällung ein. Freies Jod konnte nicht nachgewiesen werden.

II. Versuche, die eine in die andere Form überzuführen.

Alle bisher ausgeführten Versuche hatten gezeigt, daß die beiden Pikratformen eine weitgehende Übereinstimmung aufweisen, die es von vornherein nicht allzu schwer erscheinen ließ, unter gewissen günstigen Bedingungen die eine in die andere Modifikation verwandeln zu können, was sich aber, da die erste als die stabilere erkannt worden ist, darauf beschränken würde, aus der zweiten die erste Form zu gewinnen. Bei der Anstellung der im folgenden aufzuzählenden Parallelversuche mit den beiden Formen hatte ich denn auch ausschließlich dieses Ziel vor Augen.

Wie schon erwähnt, fruchtete ein oftmaliges fraktioniertes Umkristallisieren der frisch gewonnenen Salze in dieser Hinsicht nichts, indem bis zur letzten Mutterlauge die betreffenden Kristallisationen einheitlich und der allerersten gleich blieben. Nur bei dem mehr als 10 Jahre alten Präparate der ersten Form fand ich in den letzten Mutterlaugen auch die Nadeln, deren Zustandekommen heute nicht mehr erklärt werden kann. Auch aus anderen Lösungsmitteln wie Wasser, z. B. Alkohol oder Eisessig (Benzol, Äther und Chloroform sind als Lösungsmittel nicht zu verwenden, da die Pikrate darin sehr schwer löslich sind), die die Platten wie die Nadeln verhältnismäßig viel leichter lösen, fielen sie unverändert wieder aus.

Übersättigungsversuche, mit den beiden Formen unter denselben Bedingungen angestellt, ergaben gar kein positives Resultat, da die Herstellung einer übersättigten Lösung an dem Umstande scheiterte, daß der metastabile Zustand derselben nur zwischen sehr engen Temperaturgrenzen zu liegen scheint, infolgedessen schon bei der geringsten Abkühlung spontane Kristallisation, natürlich in der ursprünglichen Stammform, eintrat.

Anschließend daran führte ich mit den beiden Formen folgenden Versuch aus: Auf tarierten Filtern wurden bestimmte Mengen der beiden Pikrate in eine gesättigte Lösung der ersten

Digitized by Google

Form eingehängt und eine Woche lang stehen gelassen. Dann wurden die bei 105° C. getrockneten Pikratmengen wieder gewogen. Es zeigten sich darnach beiderseits keine bemerkenswerten Gewichtsab- oder -zunahmen.

0·5052 *g*	Pikrat	erste	Form	verloren	nach	einwöchentlichem	Stehen	0·0000 *g*.
0·2553 *g*	»	zweite	»	»	»	»	»	0·0004 *g*.

Wären die beiden Pikrate als dimorphe Modifikationen anzusehen, so müßte unbedingt die eine auf Kosten der anderen an Gewicht wesentlich zunehmen. Da aber eine solche Gewichtszu-, respektive -abnahme nicht zu beobachten war, so glaube ich darin eine wichtige Stütze für meine Anschauung suchen zu dürfen, es seien die beiden Pikrate stereomere Körper.

Daß Lösungen der Pikrate in Wasser 4 Wochen dem diffusen und womöglich auch dem direkten Sonnen-, sowie für Stunden dem an ultravioletten Strahlen so reichen Licht einer Uviollampe ausgesetzt waren, änderte an den gestaltlichen Eigenschaften der Salze ebenfalls nichts. Die Kristalle blieben sich gleich, auch nach dem Umkristallisieren. Analog verhielten sich die festen Pikrate.

Ebenso unverändert blieben die beiden Modifikationen, als energischere Mittel zur Anwendung kamen. So wurden sowohl die wässerigen Lösungen für sich als auch mit Salzsäure schwach angesäuert, 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht und dann eventuell bis zur Kristallisation eingeengt. Hierauf fielen die Salze in zwei Fraktionen unverändert wieder aus. War mit einer durch Ammoniak oder Natronlauge schwach alkalischen Lösung ähnlich verfahren worden, so blieb auch der Hauptanteil der beiden Modifikationen in seiner gestaltlichen Ausbildung gleich, während sich nebenher in kleinen Mengen Ammonium- oder Natriumpikrat gebildet hatte, das leicht Anlaß zu Täuschungen geben konnte. Eine ähnliche Bildung von Ammoniumpikrat, aber in größerer Menge, konnte ich beobachten, als die wässerige Pikratlösung der ersten Form in der Bombe 6 Stunden auf 150 bis 160° C. erhitzt wurde. Nach dem Erkalten schieden sich nämlich feine, lange Nadeln aus, die sich aber als pikrinsaures Ammon herausstellten. Es war fast die ganze Menge erste Form in dieses umgewandelt worden. Deshalb stellte ich den Parallelversuch mit der verhältnismäßig kostbaren zweiten Form gar nicht an. Etwas anders verlief der Prozeß, als der Bombeninhalt vor dem Erhitzen mit Essigsäure schwach angesäuert, im übrigen aber gleich dem früheren behandelt worden war. Hiebei kristallisierten die Modifikationen wieder makro- und mikroskopisch unverändert aus.



Daß die in Rede stehenden Guanidinarten auch in fester Form als Pikrate oder Carbonate höhere Temperaturen unbeschadet ihrer Konstitution und Kristallform vertragen und sich nicht ineinander umwandeln, beweisen die zwei folgenden Versuche.

Die Pikrate wurden 4 Stunden im Trockenschrank auf 220 bis 230° C. erhitzt. Darnach schienen sie dem Äußeren nach verändert — die Farbe war etwas dunkler geworden — nach dem Umkristallisieren zeigten sich aber unter dem Mikroskope wieder einheitlich die Platten, respektive Nadeln. Ebenso verhielten sich die Carbonate, die die erste, respektive zweite Form gaben, nach 48 Stunden langem Erhitzen auf 100° C. und nach dem Fällen mit Pikrinsäure.

Auch gewaltiger mechanischer Druck ist von keinem Einfluß auf die gestaltliche Entwicklung der betreffenden Kristallisationen, da die beiden Formen, nach 15stündigem höchstmöglichen Pressen im Schraubstock umkristallisiert, in keiner Weise sich geändert hatten.

Daß das Verhalten der Pikrate und Carbonate beim Kochen mit $Ba(OH)_2$ ein gleiches ist, wurde schon an früherer Stelle erwähnt.

Nun glaubte ich, daß vielleicht der Harnstoff, der auch mit in dem mit Pikrinsäure zu fällendem Filtrate von der Barythydratspaltung enthalten ist, bestimmend auf die Bildung der zweiten Modifikation einwirken konnte. Deshalb verrieb ich Guanidincarbonat, das erste Form gibt, mit einer kleinen Menge Harnstoff, fällte die Lösung beider mit Pikrinsäure, erhielt aber auch jetzt nur die Platten. Nicht anders ging es, als ich demselben Carbonat Methylguanidin — auf die schon erwähnte Weise dargestellt — im Verhältnis 1 : 10 bis 1 : 1 beimengte und nun mit Pikrinsäure niederschlug. Die Platten und die langen, gelben Nadeln des Methylguanidinpikrates[1] kristallisierten unabhängig voneinander und ohne Einfluß aufeinander. Obwohl bei der Darstellung des Guanidins aus dem Methylbiguanid kein Methylguanidin, das sich durch die Isonitrilreaktion hätte nachweisen lassen müssen, entsteht, stellte ich diesen Versuch doch an, weil ja ganz geringe Quantitäten davon, die sich dem Nachweis überhaupt entziehen, unter Umständen doch die Kristallform beeinflussen konnten. In praxi ist dies aber nicht der Fall.

Mit dem gleichen negativen Resultate verliefen die nächsten Versuche, bei denen kompliziertere Verbindungen aus Guanidin von bekannter Form aufgebaut und dann dieses durch Spaltung zurückgenommen wurde. Eine solche Verbindung ist der Phenylguanylthioharnstoff. Er wurde durch Erhitzen von 2 Teilen Guanidincarbonat, der Stammsubstanz der ersten, respektive zweiten Form Pikrat, und 3 Teilen Phenylsenföl auf 100° C. nach Bamberger[2] gewonnen. Mit Salzsäure zersetzt, entsteht daraus bekanntlich neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Phenylsenföl auch Guanidin, das mit Pikrinsäure wieder je nach dem Ausgangsmaterial erste oder zweite Modifikation gab.

---

[1] Brieger, Ptomaïne, III., 33.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *13*, 1581.



Aus molekularen Mengen von Guanidinchlorhydrat (aus einem Carbonat, das erste Form gibt) und käuflichem Sarkosin (von E. Merck, Schmelzpunkt 100° C.) stellte ich nach Baumann [1] durch Zusammenschmelzen und nachheriges Umkristallisieren aus Wasser das salzsaure Guanidinsarkosin her, wobei die beschriebenen tafelförmigen Kristalle erhalten wurden. Aus diesem konnte durch Oxydation mit aufgeschlemmtem Quecksilberoxyd nach dem Fällen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff das Guanidin zurückerhalten werden. Dieses nun wieder ins Pikrat verwandelt, hatte die ursprüngliche Form desselben beibehalten. Ein gleicher Versuch mit einem Chlorhydrat aus der zweiten Form Carbonat ergab das analoge Resultat, d. h. das in Nadeln kristallisierende Pikrat, obwohl die Doppelverbindung mit Methylglycocoll denselben Kristallhabitus wie früher zeigte.

Ganz die gleichen Erfahrungen mußte ich machen, als aus dem Glycocyamin oder der Guanidoessigsäure das Guanidin wieder abgespalten wurde. Diese Verbindung, durch Zusammenschmelzen von Guanidincarbonat und Glycocoll am Sandbad und nachheriges Fällen mit Wasser nach der Vorschrift von Nencki und Sieber [2] dargestellt, gab nach der Reduktion mit Zinn und Salzsäure auch wieder diejenige Form Pikrat, die aus dem hiezu verwendeten Carbonate zu erhalten war. Eine zweite Verbindung, die aus denselben Körpern, Guanidincarbonat und Glycocoll, nach den beiden letztgenannten Forschern durch einfaches Auskristallisierenlassen der Lösung von molekularen Mengen der Komponenten entsteht, nämlich das Glycinguanidincarbonat, [2] verhielt sich gleich nach der Darstellung gegen Pikrinsäure auch nicht anders. Die Additionsprodukte mit den beiden verschiedenen Carbonaten kristallisierten zwar übereinstimmend beiderseits in großen rhombischen Blättchen, aber die Pikrate, daraus nach dem Zersetzen mit Salzsäure wiedergewonnen, zeigten nicht die Spur einer Veränderung zu Gunsten der einen oder anderen Form. Nicht ohne Grund hebe ich eben die Worte: »gleich nach der Darstellung« besonders hervor, weil ich nach achtwöchentlichem Stehen der Glycinverbindung desjenigen Carbonats, das ursprünglich ausgesprochen die zweite Form Pikrat lieferte, und nach abermaligem Zerlegen mit Salzsäure nun mit Pikrinsäure zunächst allerdings

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *7*, 1151 ff.

[2] Journal für prakt. Chemie (1878), *17*, 478 ff.

Digitized by Google

nadelförmige Gebilde, die sich bei genügender Vergrößerung als aus lauter Blättchen bestehend erwiesen, dann aber nach dem Umkristallisieren lediglich die Platten in ihren charakteristischen Zwillingsbildungen beobachten konnte. Es war also in dieser Zeit eine Umwandlung im Guanidinmolekül vor sich gegangen, die sich ebenso an eingetrockneten Resten des Guanidincarbonats (zweite Form) selbst äußerte. Denn auch dieses gab nach dem Verstreichen der erwähnten Zeit mit Pikrinsäure nur die erste Form.

Daß diese Umwandlung nur im Guanidinmolekül vor sich gegangen sein kann, geht daraus hervor, weil ich zum Fällen der Base immer, namentlich bei Parallelversuchen, dieselbe Lösung der Pikrinsäure verwendete.

Im Anschlusse daran will ich das schon öfters Erwähnte hier einschaltend wiederholen, daß Guanidincarbonat, mochte es aus der ersten oder der zweiten Form Pikrat durch Fällen mit Akridinsulfat, respektive -chlorhydrat oder durch Ausschütteln mit der Naphthalin-Benzollösung gewonnen worden sein, hernach immer auf sein Verhalten gegen Pikrinsäure geprüft wurde und immer wieder die Ausgangsform gab. Diese Umwandlung wiederholte ich, diesmal aber nur 4 Wochen zwischen der Darstellung und dem Zersetzen, respektive Fällen verstreichen lassend. Guanidincarbonat und Glycinguanidincarbonat, die wieder beide die zweite Form Pikrat gaben, nach den angeführten Methoden frisch dargestellt, lieferten auch schon nach einem Monat nur die Platten. Die Glycinverbindung war behufs Kristallisation diese Frist über in wässeriger Lösung über Schwefelsäure, das Carbonat trocken im Exsikkator gestanden. Obwohl schon beim Fällen die Veränderung in der Kristallform deutlich zu erkennen ist, erscheint ein Umkristallisieren dennoch geboten, da das Auftreten von Pseudomorphosen leicht zu Täuschungen Anlaß geben kann. Guanidinpikrat (zweite Form), trocken oder mit der Mutterlauge unter den gleichen Verhältnissen ebensolang aufbewahrt, änderte seine Kristallgestalt nicht. Möglich, daß bei anderen Guanidinsalzen, z. B. Nitrat oder Rhodanid, die den beiden Pikratformen entsprechen, mit der Zeit auch eine ähnliche spontane Umwand-

Digitized by Google

lung zu beobachten sein würde. Sobald es mir die Verhältnisse erlauben, sollen auch in dieser Hinsicht noch Versuche angestellt werden.

Aus obigen Tatsachen folgt, daß es sich hier aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Cis-Transisomerie handelt, da ja die ganz außerordentlich ausgeprägte Konsequenz, mit der die beiden Formen aus aufgebauten komplizierteren Verbindungen bei deren Spaltung wieder auftreten, für einen Fall von Stereoisomerie zu sprechen scheint und eine Überführung von stereoisomeren Antipoden — als solche wären dann die beiden Formen im Sinne von Syn- und Antialdoximen aufzufassen — ineinander verhältnismäßig leicht durchführbar ist.

III. Versuche, noch auf einem anderen Wege die zweite Form zu bekommen.

Nun handelte es sich mir darum, ob nicht auf irgend eine, vielleicht einfachere Art auch noch die zweite Form entsteht oder ob der ziemlich umständliche Weg über das Methylbiguanid der einzige ist, auf dem man zu dieser Modifikation gelangen kann. Es war mir, mit anderen Worten, darum zu tun, eventuell neue Bedingungen für das Zustandekommen der Nadeln aufzufinden, damit für die Beurteilung der ganzen Frage weiteres Tatsachenmaterial zu Gebote stünde. Die einzige Möglichkeit, dies zu erreichen, war die, eben alle Methoden der Guanidindarstellung durchzuarbeiten und jedesmal die erhaltene Base auf ihr Verhalten gegen Pikrinsäure zu prüfen. Prof. Emich[1] hat schon aus denselben Gründen Guanidin aus Rhodanammonium, Chlorpikrin und Cyanamid nach den bekannten Vorschriften dargestellt und beim Versetzen mit der Säure in allen drei Fällen die erste Form Pikrat erhalten. Auch E. Fischer[2] gewann unter anderem gelegentlich der Spaltung von 2-Amino-6, 8-Dioxypurin mit Salzsäure und Kaliumchlorat ein Guanidinchlorhydrat, das nur die charakteristischen Kristalle, d. h. die der ersten Form gab. Unsere Kenntnisse in

[1] L. c., Fußnote.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *30*, 1, 572.

Digitized by Google

dieser Beziehung ergänzend, führte ich nun die im Nachstehenden aufgeführten Guanidindarstellungen durch; doch war das Resultat überall das gleiche, indem immer die Guanidinpikratplatten auftraten; es wurde Guanidin gewonnen

1. nach Millot[1] durch Elektrolyse von Ammoniak,
2. aus Phosgen,[2]
3. aus Guanin nach Strecker[3] sowie Neubauer und Kerner,[4]
4. aus Thioharnstoff,
5. aus Dicyandiamidin nach Baumann,[5]
6. aus Nitroguanidin,
7. aus Cyanamid nach Erlenmeyer,[6]
8. aus Dicyandiamid nach Rathke,[7]
9. aus Guanidoessig- und α-Guanidopropionsäure nach Strecker[8] und Baumann,[9] und
10. aus Biguanid nach Bamberger und Dieckmann[10] oder Smolka und Friedreich[11] oder Herth.[12]

Kein positives Resultat erhielt ich, als das Oxyguanidin[13] aus Cyanamid und salzsaurem Hydroxylamin in absolutalkoholischer Lösung dargestellt und seine Überführung in Guanidin durch die verschiedensten Reduktionsmittel versucht wurde.

---

1 Bull. de la société chim. (1886), *46*, 242 ff.

2 Vergl. Regnault, Pharm. Zentralbl. (1839), 265; — Bouchardat, Compt. rend., *69*, 961 ff.; Ann. der Chemie (1870), *154*, 354 ff.; Zeitschr. für Chemie (1870), *13*, 58 — und Natanson, Ann. der Chemie (1856), *98*, 289.

3 Ann. der Chemie (1861), *118*, 152.

4 Ann. der Chemie (1857), *101*, 319 ff.

5 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *7*, 1771 und 1768.

6 Ann. der Chemie, *146*, 258.

7 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *18*, 3701.

8 Jahresber. der Chemie (1861), 530.

9 Ann. der Chemie (1873), *167*, 83. — Vergl. auch Strecker, Compt. rend., *52*, 1216, und Solkowsky (»Isokreatin«), Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 535.

10 Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *25*, 1, 543.

11 Monatshefte für Chemie, *9*, 228, und *10*, 86.

12 Monatshefte für Chemie (1880), *1*, 94 ff.

13 Vergl. Prätorius-Seidler, Journal für prakt. Chemie (1880), *21*, 133.

Digitized by Google

Auch die von Tanatar[1] für die Reduktion von Hydroxylamin angegebene Methode mit schwefeliger Säure versagte. Nie konnte irgend eine von den beiden Pikratformen erkannt werden. Es scheint, daß entweder auf diese Weise die OH-Gruppe nicht eliminiert werden kann oder aber totaler Zerfall des Guanidinmoleküls eintritt. Desgleichen blieb ich über die Form des aus Phenylbiguanid (Sammlungspräparat) durch Spaltung mit Barythydrat[2] zu gewinnenden Guanidinpikrates im Ungewissen. Hier dürfte der Grund für das Fehlschlagen des Versuches darin zu suchen sein, daß, wie Prof. Emich angibt, nur ganz geringe Mengen Guanidin bei diesem Prozeß gebildet werden.

Nach dem Verlauf und den Resultaten aller dieser im Vorstehenden besprochenen Versuche scheint es, als ob die in der Einleitung aufgeworfene Frage, worin der Grund für die Erscheinung des in doppelter Kristallform auftretenden Pikrats zu suchen ist, sich zu Gunsten der andeutungsweise mitgeteilten Vermutung einer Cis-Transisomerie[3] infolge des doppelt gebundenen Imidstickstoffes entscheiden würde.

Dabei ist es unschwer einzusehen, daß es ganz gleichgültig ist, ob durch die Pikrinsäure oder durch die Kohlensäure oder durch irgend einen anderen Rest, z. B. durch Hydroxyl bei den Lösungen der freien Guanidine, die eine Amidogruppe des Guanidins mehr belastet wird als die andere. Überraschend und auffällig bleibt dabei jedenfalls, daß andere, den zwei Formen Pikrat entsprechende Salze, wie Rhodanid, Chlorhydrat, Nitrat u. s. w. in ihrer Kristallform, allerdings nur unter dem Mikroskope, sich nicht zu unterscheiden scheinen.

Daß bei all den mit den beiden Formen vorgenommenen Prozessen keine der Beckmann'schen Umlagerung analoge Erscheinung beobachtet werden konnte, ist, ihre Stereoisomerie für einen Augenblick für feststehend angenommen, auch nicht

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *32*, 1, 242.

[2] Vergl. Emich, l. c.

[3] Ich habe hier die leichte Überführbarkeit des Syn- in das Antialdoxim und der beiden Ketoxime vor Augen. Vergl. Beckmann, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *24*, 23, und Hantzsch und Werner, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *23*, 1.

Digitized by Google

als Beweis gegen die gemachte Annahme anzusehen, weil bei stereomeren Aldoximen diese Eigenschaft, sich umlagern zu können, auch nicht bekannt ist. Es wären daher die beiden Formen Pikrat, respektive die beiden freien Basen mit den Syn- und Antialdoximen in Parallele zu stellen.

Eine Entscheidung der Frage, welches der eingangs aufgestellten Formelbilder dem einen, welches dem anderen Guanidin zuzuschreiben ist, könnte vielleicht z. B. in folgender Überlegung gefunden werden. Das Wasserstoffatom der Imidgruppe besitzt entschieden basischen Charakter, wird also von einer Gruppe mit ausgesprochen sauren Eigenschaften, wie die Pikrinsäure, gewiß stärker angezogen als von einer, deren Basizität ungeschwächt ist, wie die der unbesetzten Amidogruppe. Man könnte sich also vorstellen, daß, wenn der Imidwasserstoff bei seinen Schwingungen in die Anziehungssphäre des Pikrinsäuremoleküls gelangt, er mit größerer Kraft festgehalten wird und die stabile erste (Platten-) Form entsteht. Bei dem unbesetzten Amidrest würde diese Anziehungskraft nur eine viel geringere sein, sie daher leichter überwunden werden können, ein Zustand, der mit dem Verhalten der zweiten (Nadel-) Form in Einklang stünde. Mit dieser Hypothese wäre der spontane Übergang des Carbonats der zweiten in das der ersten Form auch in Übereinstimmung, da die im Vergleiche zur Pikrinsäure schwächere Kohlensäure infolge ihrer geringeren Anziehungskraft auf das basische Imidwasserstoffatom eine Herabsetzung der Starrheit des ganzen Systems (Moleküls) bewirken könnte, so daß es nicht als bloßer Zufall angesehen werden dürfte, daß gerade beim Carbonat die Umwandlung der zweiten in die erste Form hat beobachtet werden können. Die Richtigkeit dieser Hypothese, deren Wert nicht zu hoch angeschlagen werden soll, vorausgesetzt, würden den zwei Modifikationen die folgenden Formelbilder zuzuweisen sein:

$$\begin{array}{l} NH_2{-}\underset{\Large \|}{C}{-}NH_2 . C_6H_2 . OH(NO_2)_3 \\ \quad\;\; N{-}H \end{array}$$

Erste oder Synform (Platten)

und

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} NH_2-\underset{\displaystyle\overset{\|}{H-N}}{C}-NH_2.C_6H_2.OH.(NO_2)_3 \end{array}$$

Zweite oder Antiform (Nadeln).

Die Bezeichnung »Syn-« und »Antiform« für die stabile, respektive labile Modifikation gebrauchte ich im Einklange mit der in ähnlichen Fällen üblichen Bezeichnungsweise, wie sie z. B. auch bei den Thiosemicarbaziden[1] gebräuchlich ist.

Die Erklärung für diese Erscheinung in einer Isomerie, verursacht durch eine Asymmetrie des Stickstoffes, wobei also ein fünfwertiger Amidstickstoff in Betracht käme, zu suchen, ist meiner Meinung nach ausgeschlossen, da stereomere Antipoden solcher Art nach Le Bel[2] zwar in verschiedenen Gestalten zu kristallisieren vermögen, sich aber auch meistens in zwei entgegengesetzt optisch aktive Komponenten spalten lassen.[3] Im vorliegenden Falle würden die zwei Formen Pikrat die schon voneinander getrennten Antipoden vorstellen. Da aber keine davon ein optisches Drehungsvermögen besitzt, ist man kaum berechtigt, hier eine derartige Isomerie anzunehmen. Durch Überlegung all des Vorgebrachten und bestärkt durch den von van t'Hoff herrührenden Satz:[4] »Bei Stickstoffverbindungen treten dann Isomerien auf, wenn zwischen Stickstoff und Kohlenstoff Doppelbindung besteht und die beiden an letzteren gebundenen Gruppen verschieden sind«, wird man zu der Annahme förmlich gedrängt, auch die beiden Guanidinpikrate seien die sichtbare Äußerung einer den Sinnen verborgenen, durch den wechselnden Aufbau der Atome zum Moleküle bewirkten Verschiedenheit in der Atomgruppierung, genannt Stereoisomerie des doppelt gebundenen Stickstoffes.

---

1 Vergl. Marckwald, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *25*, 3098, und *32*, 1, 1081.

2 Le Bel studierte diese Isomerieverhältnisse am Trimethylisobutylammoniumchlorid. Compt. rend., *110*, 144.

3 Le Bel wies diese Eigenschaft am Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid nach. Compt. rend., *112*, 724.

4 W. Meyerhoffer, Stereochemie, 1892, p. 118. Nach J. H. van t'Hoff's »Dix années dans l'histoire d'une théorie«.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über eine neue Indoleninbase

von

Dušan J. Grgin.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1906.)

Zur Fortsetzung der von K. Brunner[1] aufgefundenen und in der unter dem Titel »Synthese von Indolinbasen« und anderen Arbeiten durchgeführten Reaktion, wonach Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, welche die Isopropylgruppe enthalten, bei der Einwirkung alkoholischer Lösungen von Chlorzink oder von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff oder von Jodwasserstoffsäure unter Abspaltung von Ammoniak in Basen der Indolreihe, in Indoline, übergehen, habe ich das Para-Tolylhydrazin und Isobutyraldehyd als Ausgangsmaterial zur Darstellung einer neuen Base gewählt.

Das käufliche Para-Tolylhydrazin und Isobutyraldehyd wurde unter Kühlung zusammengebracht und dabei von Isobutyraldehyd ein Überschuß von $^1/_7$ der nach der Gleichung:

$$C_7H_8NH-NH_2+C_4H_8O=H_2O+C_7H_8NH-N=C_4H_8$$

berechneten Menge genommen. Beim Zusammenmischen der abgewogenen Mengen habe ich schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine Wasserabspaltung beobachtet. Die Wasserabspaltung wurde bei einer Temperatur von 60° C. in 30 bis 45 Minuten am Rückflußkühler beendet und ich konnte das Wasser von dem gelblichbraunen Öle des noch unreinen Hydrazons mittels eines kleinen Scheidetrichters trennen. Das so von Wasser befreite Hydrazon wurde mit entwässertem Natriumsulfat wenigstens 10 Stunden getrocknet und zum Zwecke der Reinigung einer Vakuumdestillation unterworfen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *16*, 849 (1895); *17*, 253 (1896); *21*, 156 (1900).

Digitized by Google

Die Vakuumdestillation wurde in einem kleinen Fraktionierkölbchen unternommen, wobei ich einen ganz schwachen Luftstrom, der durch alkalische Pyrogallussäure und durch ein Chlorcalciumrohr hindurchging, leitete, um auf diese Weise die Destillation zu unterstützen. Bei einer Temperatur von 168° bis 170° C. und einem Drucke von 30 *mm* sott das unreine Hydrazon, wenn es vollkommen trocken war, ruhig, ohne zu stoßen, aber es gingen einige Tropfen eines kaum gelblich gefärbten Öles über, bevor die Temperatur von 168° C. erreicht wurde. Dieser geringe Vorlauf wurde für sich aufgefangen, da er, wie der Geruch verriet, größtenteils aus ungebundenem Isobutyraldehyd bestand. Das danach konstant überdestillierende, schwach gelb gefärbte Hydrazon wurde für sich aufgefangen. Es bildet ein zum Erbrechen reizendes, dickflüssiges Öl, das bei 0° C. zu einer Kristallmasse erstarrte. An der Luft färbte sich diese Kristallmasse schon nach einigen Stunden deutlich rot und da demnach eine Zersetzung zu vermuten war, trachtete ich, das gewonnene Produkt möglichst rasch zu verarbeiten. Was die Ausbeute anbelangt, ergibt sich diese als vollkommen zufriedenstellend, da sie 80%, einmal sogar 93% betrug und die Verluste beim Übergießen, Ausleeren der Gefäße bei solch dickflüssigen Produkten immerhin sehr bedeutend sind.

Das Zinkdoppelsalz der Indoleninbase.

Um zur reinen Base zu kommen, die sich, wie schon erwähnt, unter Ammoniakabspaltung bilden sollte, suchte ich dieses Ziel durch Behandlung des Hydrazons mit Chlorzink zu erlangen. Zu diesem Zwecke habe ich frisch geschmolzenes Zinkchlorid, abs. Alkohol und im Vakuum destilliertes Hydrazon im Verhältnisse 3 : 2 : 1 zusammengebracht und 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Es resultierte daraus eine dicke, rotbräunlich gefärbte Lösung, die, nach vollständigem Erkaltenlassen, durch Zugabe einer 20%igen Salzsäure, die mit doppelter Menge Wasser verdünnt worden war, einen lichtgelb gefärbten Niederschlag von kristallinischer Konsistenz ausschied. Die Ausbeute war bei der Darstellung

Digitized by Google

immer befriedigend, wenn ich die Salzsäure in der erwähnten Konzentration und auf je 1 *g* des angewendeten Hydrazons 1·2 cm^3 20% Säure mit der entsprechenden Wassermenge verwendete, dabei war noch die Bedingung zu erfüllen, daß man die Temperatur möglichst konstant auf 0° C. hielt. Sobald die Temperatur bei Säurezugabe wegen mangelhafter Kühlung stieg, bildeten sich schmierige, schon durch den Geruch die Bildung eines Indols verratende Flocken, die die Ausbeute sehr beeinträchtigten.

Das so gewonnene Zinkdoppelsalz löst sich allmählich in verdünnten Mineralsäuren, in Äther, Alkohol und Benzol sehr leicht, in Petroleumäther etwas schwieriger; mit Petroleumäther kann man aus der alkoholischen Lösung das Salz fällen, aber als wirksamstes Mittel zur Reinigung des Salzes erwies sich das Umkristallisieren aus kochenden alkoholischen Lösungen. Wurde das Umkristallisieren aus heißen alkoholischen Lösungen mehrmals ausgeführt, so resultierte ein fast weißes Salz. Beim Umkristallisieren erleidet man erhebliche Verluste, so blieben von 75 *g* gelblich gefärbten Salzes nach zweimaligem Umkristallisieren von dem fast weißen Salz kaum 30 *g* zurück. Beim Eindampfen der Mutterlaugen scheidet sich noch eine geringe Menge des Salzes ab, das aber nur unter großem Verluste rein zu erhalten ist.

Das auf obige Weise gewonnene Zinkdoppelsalz bildet fast weiße kristallinische Blättchen, die bei 208° bis 209° C. schmelzen. Lufttrocken ins Vakuum gestellt, erleidet es auch nach mehreren Tagen keinen Gewichtsverlust. Das Salz enthält kein Kristallwasser und keinen Kristallalkohol, wiewohl der letzte beim ähnlichen Salze von K. Brunner nachweisbar war.

Zu den Analysen verwendete ich ein viermal aus kochendem Alkohol umkristallisiertes Salz, das über $CaCl_2$ und H_2SO_4 in Vakuum einige Tage stand.

I. 0·3230 *g* Doppelsalz, viermal aus Alkohol umkristallisiert, gaben 0·6860 *g* Kohlendioxyd und 0·1710 *g* Wasser.

II. 0·3300 *g* desselben Salzes gaben bei 14·5° C. und 730 *mm* Barometerstand 17·5 cm^3 feuchten Stickstoff.



III. 0·3296 *g* desselben Salzes gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2050 *g* Chlorsilber.

IV. 0·3316 *g* desselben Salzes gaben beim Glühen des mit Soda gefällten und mit säurefreiem Alkohol gewaschenen Zinkkarbonats 0·0582 *g* Zinkoxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $(C_{11}H_{18}N)_2ZuCl_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C....	57·92	—	—	—	58·07
H....	5·88	—	—	—	5·78
N....	—	5·94	—	—	6·17
Cl ...	—	—	15·39	—	15·59
Zu ...	—	—	—	14·09	14·38

Die Analysen beweisen, daß das so erhaltene Zinkdoppelsalz die vorausgesetzte Zusammensetzung hat, und nach dieser Feststellung war es meine Aufgabe, die unbekannte Base $(C_{11}H_{18}N)n$ zu isolieren.

Die Base.

Beim Eintragen in kalte Kalilauge scheidet das Salz neben einem Niederschlag von Zinkoxydhydrat, der im Überschuß der Kalilauge löslich war, ein darin unlösliches fast weißes Öl ab, das beim Ausschütteln mit Äther von diesem leicht aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Äthers blieb ein öliger, gelblich gefärbter Rückstand, der nach längerem Stehen in der Kälte einzelne Kristalle erkennen ließ, aber nicht durch die ganze Masse hindurch kristallisierte. Selbst diese Kristalle traten nicht auf, wenn die ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet wurde.

Die Isolierung der kristallisierten Base erforderte eine mühsame und verlustreiche Arbeit, da das von K. Brunner benützte Verfahren[1] nicht zum Ziel führte. Wurde der nach dem Abdunsten des Äthers zurückgebliebene, gelblichbraune Rückstand im Vakuum, wie bei der Darstellung des Hydrazons angegeben wurde, im Luftstrom destilliert, so ging bei zirka 30 *mm* Druck bei 198° bis 200° C. (Thermometer im Dampf)

[1] Monatshefte für Chemie, 16, S. 855 (1895).

Digitized by Google

ein gelblich gefärbtes Öl über, das auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte nicht kristallisierte und auch nicht durch Impfen mit den vorher zufällig erhaltenen Kristallen zum Erstarren gebracht werden konnte. Ließ ich aber dieses Öl einige Stunden hindurch auf dem Wasserbade stehen, so traten Kristalle auf, die sich nur langsam vermehrten. Diese von Kristallen durchsetzte Masse löste ich in kaltem Benzol und ließ dieses Lösungsmittel im Vakuum über Paraffin verdunsten. Dabei schieden sich, während die Lösung selbst eine rötlichbraune Färbung annahm, fast farblose blättchenförmige Kristalle ab, die ich auf der Saugplatte sammelte. Diese ließen sich dann aus kochendem Benzol umkristallisieren. Die so erhaltenen Kristalle blieben nach dem Abwaschen mit Petroläther rein weiß zurück. Sie zeigten kurz nach dem Trocknen im Vakuum einen Schmelzpunkt von 142° bis 143° C. Blieben aber dieselben Kristalle mehrere Tage im Vakuum liegen, so stieg der Schmelzpunkt, er erreichte nach $4^1/_2$ Tagen 156° bis 157° C. und nach zwanzig Tagen, wobei die Substanz noch gleich weiß aussah, 172° bis 173° C. Auch K. Brunner[1] hat bei der von ihm beschriebenen Base ähnliche Änderungen des Schmelzpunktes beobachtet und diese in Zusammenhang mit der Polymerisation der Base gebracht. Auch bei dieser Base dürfte derselbe Grund vorliegen. Die Annahme wird dadurch bestärkt, daß die frisch hergestellten Kristalle der Base vom Schmelzpunkte 156° bis 157° C. bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung von Benzol als Lösungsmittel folgende Werte gaben:

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Temperaturerniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für
				$C_{11}H_{13}N$
30·952	0·1960	0·020°	161	159·17
»	0·3930	0·040°	163	»

[1] Monatshefte für Chemie, 16, 849 (1895).

Digitized by Google

wonach also die Base in diesem Zustande monomolekular war. Als ich hingegen die Siedepunktserhöhung von Benzol als Lösungsmittel mit der ebenfalls frisch hergestellten Base, deren Schmelzpunkt sogar nur 142° bis 143° C. war, bestimmte, so erhielt ich folgende Daten:

Gewicht des Lösungs-mittels	Gewicht der Substanz	Temperatur-erhöhung	Gefundenes Molekular-gewicht	Berechnet für
				$C_{11}H_{18}N$
22·2940	0·0410	0·021°	228	159·17
»	0·1994	0·095°	244	»

Diese Verhältnisse und auch das später zu erwähnende Verhalten der Base gegen Silbernitrat, das je nach der Dauer der Aufbewahrung der Base sich verschieden zeigt, deuten darauf hin, daß die frisch hergestellte Base monomolekular ist, hingegen nach längerem Liegen sich polymerisiert.

Die kristallisierte Base ist in verdünnten Säuren nur sehr langsam, in konzentrierten aber rasch löslich. In Benzol, Chloroform, weniger in Petroläther ist sie leicht löslich; mit Äther und Alkohol geht sie nur langsam in Lösung.

Zur Analyse wurden Proben einer zweimal aus Benzol umkristallisierten, mit Petroläther gewaschenen Base verwendet. Die lufttrockenen Kristalle zeigten über Schwefelsäure im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

I. 0·3264 *g* der aus Benzol zweimal umkristallisierten Base vom Schmelzpunkt 142° bis 143° C. gaben 0·9900 *g* Kohlendioxyd und 0·2368 *g* Wasser.

II. 0·3200 *g* der aus Benzol zweimal umkristallisierten Base vom Schmelzpunkt 156° bis 157° C. gaben 0·9696 *g* Kohlendioxyd und 0·2365 *g* Wasser.

III. 0·3204 *g* der aus Benzol zweimal umkristallisierten Base vom Schmelzpunkt bis 157° C. gaben 25·4 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 723 *mm* Barometerstand und 15° C.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{13}N$
	I.	II.	III.	
C	82·72	82·63	—	82·92
H	8·06	8·21	—	8·24
N	—	—	8·70	8·74

Obwohl die Base kristallisiert schwer zu erhalten war und die Ausbeute an reiner, kristallisierter Base wegen der vielen Umwege, die ich bei der Herstellung einschlagen mußte, sehr gering, kaum 6% bis 8% war, lieferte die Base bei der Herstellung der Salze und anderen Derivate sehr schön kristallisierte Produkte in befriedigender Ausbeute.

Ein auffälliges Verhalten zeigte die Base, wie schon oben erwähnt wurde, gegen Silbernitrat. Während die Base vom Schmelzpunkt 172 bis 173° C. bei Zimmertemperatur in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt, einen lichtempfindlichen Niederschlag gab, konnte ich unter denselben Bedingungen die Base vom Schmelzpunkt 142° bis 143° C. niemals zur Silbersalzbildung bringen. Ich versuchte die Bedingungen vollkommen streng einzuhalten, indem ich alle Bestandteile quantitativ zur Anwendung brachte, aber es war vollkommen unmöglich, aus der Base vom Schmelzpunkt 142° bis 143° C. ein Silbersalz zu isolieren. Da aber andererseits die Base von beiden Schmelzpunkten bei der Elementaranalyse dieselbe Zusammensetzung zeigte, so kann dieses Verhalten der Base gegen Silbernitrat jedenfalls auf die mit der Zeit mit gleichzeitiger Polymerisation eintretende Umlagerung im Moleküle der Base deuten. Da ich zur Begründung dieser Behauptung nur auf das Verhalten der Base gegen Silbernitrat und auf die allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes, die im Zusammenhange mit dem Molekulargewichte steht, das ich einerseits durch Gefrierpunktserniedrigung, andererseits durch Siedepunktserhöhung von Lösungen der Base in Benzol bestimmte, hinweisen kann, so beabsichtige ich, nächstens diesbezüglich weitere Untersuchungen auszuführen.

Digitized by Google

Die Werte, die ich bei der Elementaranalyse und Silberbestimmung des Silbersalzes der Base vom Schmelzpunkte 172° bis 173° C. bekommen habe, sind folgende:

I. 0·2820 *g* Silbersalz gaben bei der Elementaranalyse 0·6910 *g* Kohlendioxyd und 0·1150 *g* Wasser.

II. 0·2820 *g* Silbersalz, im Tiegel vorsichtig verbrannt, gaben 0·0510 *g* reines Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $(C_{11}H_{18}N)_2C_{11}H_{12}NAg$
C	66·86	—	67·51
H	5·96	—	6·56
Ag	—	18·08	18·47

Da diese Bestimmungen mehrmals ausgeführt wurden, so werden die großen Differenzen zwischen der gefundenen und berechneten Zusammensetzung kaum in Versuchsfehlern zu suchen sein. Sie werden vielmehr durch die Unvollkommenheit der Umwandlung und Polymerisation zu erklären sein. Wiewohl die Analysen ergaben, daß die Base ein Silbersalz von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{18}N)_2\,C_{11}H_{12}NAg$ liefert, daß somit wenigstens die trimolekulare Base eine sekundäre ist, so gelang es dennoch nicht, ein Acetylprodukt dieser Base herzustellen.

Das Pikrat der Indoleninbase.

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung der Base mit in Äther gelöster Pikrinsäure fiel ein in glänzenden Säulen kristallisiertes, gelb gefärbtes Pikrat aus, das in Äther schwer, in warmem Alkohol leicht löslich ist. Das Pikrat wurde aus kochendem Alkohol zweimal umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 169° bis 170° C.

Zur Analyse wurden die Proben im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und zeigten nach 24stündigem Stehen keine nennenswerte Gewichtsabnahme.

I. 0·3176 *g* Pikrat, zweimal aus warmem Alkohol umkristallisiert, gab 0·6170 *g* Kohlendioxyd und 0·1276 *g* Wasser.

II. 0·3098 *g* Pikrat, zweimal aus warmem Alkohol umkristallisiert, gab 40 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 723 *mm* und 15° C.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{11}H_{13}NC_6H_3O(NO_2)_3$
C	52·96	—	52·56
H	4·43	—	4·11
N	—	14·36	14·44

Platinchloriddoppelsalz.

Aus salzsaurer, kalt bereiteter Lösung der Base fiel durch Zugabe von Platinchloridchlorwasserstoffsäure ein in Prismen kristallisiertes, dunkelgelb gefärbtes Salz der Zusammensetzung $(C_{11}H_{13}NH)_2PtCl_6$.

0·1232 *g* des Salzes gaben 0·0324 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Pt...	26·29	26·40

Die Base, welche gemäß der Bildung aus dem Isobutyraldehyd die Gruppe *—$C(CH_3)_2$ enthalten muß, geht unter Wanderung einer Methylgruppe, so wie dies durch K. Brunner bei dem entsprechenden Phenylhydrazinderivat festgestellt wurde, in ein Indol über, dem gemäß der Bildung die Konstitution zukommen muß:

CH_3 — C CH_3 — C CH_3 — NH

B_3, Pr-2, 3 Trimethyl-Indol.

Zur Überführung der Base in Indol habe ich die nicht kristallisierten Rückstände der vorher im Vakuum destillierten Base mit konzentrierter Salzsäure (1·19) eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdünnen der erkalteten Lösung mit Wasser fiel das Indol in Form von gelb gefärbten Flocken aus. Durch Destillation im Wasserdampf konnte ich das Indol rein erhalten. Es bildet weiße Kristallblättchen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind.

Über Schwefelsäure im Vakuum verliert diese Substanz nicht an Gewicht.

Digitized by Google

0·1213 *g* Indol gaben bei der Elementaranalyse 0·3688 *g* Kohlendioxyd und 0·0898 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}N$
C	82·85	82·92
H	8·15	8·24

Wird das Indol in Benzol gelöst und mit in Benzol gelöster Pikrinsäure versetzt, so fällt ein schwarzbrauner, in säulenförmigen Nadeln kristallisierter Niederschlag als Pikrat aus. Das so erhaltene Pikrat wurde aus warmem Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt von 177° bis 180° C.

Das aus dem Pikrat durch dessen Zersetzung mit Natronlauge und Dampfdestillation gewonnene Indol zeigte einen Schmelzpunkt von 190° C.

Ein Indol dieser Konstitution hat L. Wolff[1] durch die Einwirkung von β-Bromlävulinsäure auf *p*-Toluidin erhalten und beschrieben. Bis auf geringe Differenzen bezüglich des Schmelzpunktes stimmt das hier allerdings nur in geringer Menge dargestellte und daher nicht so vollkommen reine Produkt mit dem von L. Wolff untersuchten Indol überein.

Nicht so leicht, als die Überführung der Base in das entsprechende Indol eintritt, läßt sich die Base in das Indolinon überführen. Das folgende Oxydationsverfahren ließ zwar die Bildung eines solchen erkennen, jedoch war die Ausbeute an diesem Produkt so gering, daß ich keine Aussicht hatte, die zur Analyse genügende Menge ohne viel Zeitaufwand herzustellen.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit alkoholischer Silbernitratlösung unter wiederholtem Zusatze von Ammoniak 36 Stunden hindurch auf dem Wasserbade digeriert, bis die bald eintretende Reduktion der Silberlösung beendet war. Die Lösung wurde von Silberniederschlag abfiltriert, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherrückstand einer Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen. In der Vorlage sammelte sich in geringer Menge ein weißer kristallinischer Stoff, der auf der

---

[1] Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft (1888), Bd. 21, S. 3361.

Digitized by Google

Saugplatte gesammelt, nach vollständigem Absaugen ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht, beim Trocknen eine braune Farbe annahm. Das so gewonnene Indolinon wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Es veränderte nun beim Trocknen die Farbe nicht mehr und zeigte einen Schmelzpunkt von 146° C.[1]

Bromderivat.

Ich habe aus salzsaurer Lösung der Base durch Zugabe von Bromwasser ein gelb gefärbtes, in Kristallblättchen ausfallendes Produkt erhalten, das unverändert blieb, wenn ich das Bromwasser auch in großem Überschusse angewendet habe. Das Produkt ließ sich aus kochendem Alkohol sehr gut umkristallisieren und stellte dann lichtgelb gefärbte Kristallblättchen dar, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 203° bis 204° C. schmelzen.

Das lufttrockene Produkt erleidet über Schwefelsäure im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

0·2210 *g* Bromderivat, mit Kalk erhitzt, gaben 0·1200 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}NBrO$
Br......	31·17	31·07

Durch die Einwirkung von Bromwasser muß demnach die Base nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{13}N + 4Br + H_2O = C_{11}H_{12}BrNO + 3HBr$$

unter gleichzeitiger Substitution eines Wasserstoffatomes durch Brom in ein Indolinon übergegangen sein.

Die vorliegende Untersuchung ergab, daß das *p*-Tolylhydrazen des Isobutyraldehydes bei der Einwirkung einer alkoholischen Chlorzinklösung ebenso wie das Phenylhydrazen desselben Aldehydes unter Abspaltung von Ammoniak eine Base der Indolgruppe bildet. Die Base ist als monomolekulare Verbindung der Konstitution

---

[1] Nach diesem Schmelzpunkt stimmt das Produkt mit dem von K. Brunner aus dem Paratolylhydrazide der Isobuttersäure durch Erwärmen mit Kalk hergestellten Indolinon überein, über das demnächst berichtet wird.

Digitized by Google

H_3C $C(CH_3)_2$

$CH-\overset{|}{\underset{|}{x}}-$

N

nach G. Plancher[1] als Indoleninbase zu bezeichnen.

Bemerkenswert ist, daß die Base beim Liegen langsam in eine polymolekulare Base übergeht, wobei eine Wanderung des Wasserstoffatomes $-\overset{|}{\underset{|}{x}}-$ zum Stickstoffatome vor sich gehen muß, da die polymere Base ein kristallisiertes Silbersalz zu bilden in der Lage ist.

---

[1] Chem. Ztg. (Cöthen 1898), Bd. 22, S. 37.

Über Brasilin und Hämatoxylin

(IX. Mitteilung)

von

J. Herzig und **J. Pollak.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1906.)

Das von uns konstatierte Verhalten[1] des Trimethylbrasilons, respektive Tetramethylhämatoxylons gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin hat uns zu dem Schlusse geführt, daß wir jeder Strukturformel des Brasilins, welche die Ketonnatur des Trimethylbrasilons möglich macht, den Vorzug geben, wenn sie sonst keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bietet. Wir haben auch schon angekündigt, daß wir uns in der letzten Zeit mit der Verifizierung eines bisher nicht in Betracht gezogenen Schemas (I) für das Brasilin befassen. Dieses ist dem von Pfeiffer[2] aufgestellten (II) ähnlich aufgebaut, bietet aber gegen dasselbe gewisse Vorteile.

O
HO CH$_2$
C(OH)— OH
OH
CH
CH$_2$

I.

O
HO CH$_2$
C(OH)—CH$_2$
CH
OH
OH

II.

---

[1] Berl. Ber., *36*, 398 und 3714 (1903); *38*, 2166 (1905); *39*, 265 (1906).

[2] Chem. Zeitschr., *3*, 390 und 420 (1904).

Digitized by Google

Beispielsweise ist beim Übergange des Trimethylbrasilons in die α-Dehydroverbindung ein orthoständiges Wasserstoffatom vorhanden, welches die Bildung der Enolform plausibel macht, während dies nach Pfeiffer nicht so einfach erklärt werden kann.

Trimethylbrasilon nach I

Ketoform Enolform

α-Dehydro

Trimethylbrasilon nach II

Ketoform α-Dehydro

Der Ausdruck I erklärt, wie schon seinerzeit bemerkt, sonst mehr oder weniger glatt so ziemlich alle bis jetzt bekannten Tatsachen. Ohne sämtliche bei den Zersetzungen in Betracht kommenden Formelbilder hier anführen zu wollen, möchten wir aber doch hervorheben, daß sich für das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons eine Formel ableiten läßt, welche mit allen Eigenschaften desselben in gutem Einklange steht, und daß bei dieser Konfiguration der Äther, respektive Ester desselben, wie tatsächlich beobachtet, kein Wasser abspalten und infolgedessen kein β-Dehydrotrimethylbrasilin mehr liefern kann.

Digitized by Google

O, CH_2, C(OH), CH, CO → O, CH_2, C, CH, HOOC →

Trimethylbrasilon — Umwandlungsprodukt

→ O, CO, CH, C, CH — O, C(OH), C, C, CH

Ketoform — Enolform

β-Dehydroderivat

Bei der Formel II von Pfeiffer kann man wohl für das Umwandlungsprodukt einen Ausdruck mit einer Carboxylgruppe ableiten, aber man erhält dann für das β-Dehydroderivat wieder eine Ketoform ohne benachbartes Wasserstoffatom, so daß die Erklärung der Enolisierung Schwierigkeiten macht.

Gegen beide eben diskutierten Ausdrücke läßt sich aber ein unserer Ansicht nach sehr gewichtiger Umstand geltend machen. Wie wir seinerzeit[1] hervorgehoben haben, sprechen alle Tatsachen dafür, daß beim Übergange des Trimethylbrasilins in Trimethylbrasilon die freie, alkoholisch reagierende Hydroxylgruppe beteiligt ist. Trimethylbrasilin liefert sehr leicht Trimethylbrasilon, beim leicht verseifbaren Acetyltrimethylbrasilin geht die Reaktion qualitativ und quantitativ schon viel schlechter, während es uns beim Tetramethylbrasilin nicht gelungen war, ein brasilonähnliches Derivat zu erhalten. Inzwischen konnten wir bequemere Methoden zur Darstellung des Tetramethylbrasilins finden. Dieselben beruhen auf der Einwirkung von Diazomethan oder noch besser und billiger von Kali und Dimethylsulfat auf das Trimethylbrasilin

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 165 (1902).

Digitized by Google

und sollen seinerzeit ausführlich mitgeteilt werden. Die bei diesem Anlasse neuerlich angestellten Oxydationsversuche haben zum gleichen negativen Resultate geführt.

Diesem Einwande kann man übrigens in beiden Fällen durch eine kleine Modifikation der obigen Schemata (I und II) Rechnung tragen, so daß sie dann im Sinne von I*a* und II*a* aufgebaut sein würden.

O
CH_2
CH
CH
CH(OH)

I*a*

O
CH_2
CH—CH(OH)
CH

II*a*

Diese Formelbilder erklären die Eigenschaften des Brasilins so gut wie die ursprünglichen Ausdrücke und können bei der Oxydation zu den oben skizzierten Formeln für das Trimethylbrasilon führen.

Das von uns bevorzugte Schema I*a* stellen wir hiemit zur Diskussion und werden in der Folge trachten, entweder es noch besser zu stützen oder ein besseres an seine Stelle zu setzen.

Zunächst möchten wir nun die von uns in der letzten Zeit[1] mitgeteilten Tatsachen über die Bildung pyrazolinartiger Verbindungen aus Trimethylbrasilon und Tetramethylhämatoxylon dahin ergänzen, daß auch das Derivat des Tetramethylhämatoxylons sich reduzierend acetylieren läßt unter Bildung der analogen Verbindung $C_{24}H_{16}N_2O_2(OCH_3)_4$.

Gleiche Teile des Pyrazolinderivates und geschmolzenen Natriumacetates werden in der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid zur Lösung gebracht. Die gelbe Flüssigkeit nimmt beim Hinzufügen von Zinkstaub nach kurzer Zeit eine hellere Farbe an und wird schließlich durch weiteres Kochen nahezu

[1] Berl. Ber., *38*, 2166 (1905); *39*, 265 (1906).

Digitized by Google

vollkommen farblos. Nach dem Absaugen vom Zinkstaub und Ausfällen mit Wasser resultiert eine Verbindung, welche, aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadeln vom konstanten Schmelzpunkte 188 bis 192° C. (unkorr.) liefert. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Daten:

I. 0·2326 *g* Substanz gaben 0·5875 *g* Kohlensäure und 0·1170 *g* Wasser.
II. 0·1332 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2631 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{24}H_{16}N_2O_2(OCH_3)_4$
C	68·88	—	68·85
H	5·58	—	5·73
OCH_3	—	26·09	25·40

Es sollen nun diejenigen experimentellen Tatsachen folgen, die zum Teile für die Ermittlung der Konstitution des Brasilins und Hämatoxylins vorläufig nicht verwendbar sind, zum Teil auch in den früheren Publikationen schon gestreift wurden, ohne daß sie aber mitgeteilt worden wären.

So haben wir die Darstellung des Umwandlungsproduktes des Trimethylbrasilons bereits erwähnt, den Körper beschrieben und nachgewiesen, daß bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nur mehr β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin entsteht. Bei der Publikation und Diskussion der Eigenschaften dieses Umwandlungsproduktes[1] konnten wir hervorheben, daß eine Kontrolle dieser Versuche in dem ganz analogen Verhalten des entsprechenden Derivates beim Hämatoxylin gegeben ist und daß darüber seinerzeit Herr Fischer berichten wird. Dies soll nun geschehen.

I. Über das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons.

Von **Robert Fischer.**

Das Umwandlungsprodukt des Trimethylbrasilons unterscheidet sich, wie bereits von Galitzenstein konstatiert, vom Trimethylbrasilon ganz besonders durch sein Verhalten gegen

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 871 (1904).

Digitized by Google

Alkali; während das Trimethylbrasilon in Alkali unlöslich ist und nur in dem Maße sich in diesem Solvens löst, als es in Trimethyldehydrobrasilin übergeht, enthält das Umwandlungsprodukt eine stark saure Hydroxylgruppe, die sich scharf titrieren läßt. Außerdem liefert das Trimethylbrasilon beim Alkylieren in alkalischer Lösung, wie nach seinem Verhalten vorauszusehen war, Äther der Dehydroderivate (α und γ), während sich aus dem Umwandlungsprodukt auf diesem Wege ohne jede Wasserabschaltung dessen Methyläther darstellen ließ. Kommen Alkylierungsmethoden, die nicht alkalische Lösungen voraussetzen, in Anwendung, so verhält sich das Trimethylbrasilon ganz inaktiv, während beim Umwandlungsprodukt auch dann Äther entstehen; so konnte Galitzenstein den Methyläther des letzteren durch Einwirkung von Diazomethan darstellen. Das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons reagiert nun in jeder Beziehung vollkommen analog, wie weiter unten auseinandergesetzt werden soll, und ist es mir außerdem gelungen, dieses Beobachtungsmaterial dadurch zu erweitern, daß ich den Methyläther auch durch Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure gewonnen habe.

Verhalten gegen Alkali. Die Verbindung löst sich in wässeriger Lauge bereits in der Kälte ohne jede Verfärbung und kann aus dieser Lösung durch Säuren wieder gefällt werden. Es war möglich, scharfe Titrationen auszuführen, wobei als Indikatoren sowohl Phenolphtaleïn als auch Lackmus verwendet werden konnten.

I. 0·1985 *g*, bei 100° getrocknet, wurden in 100 *cm*³ möglichst säurefreien Alkohols gelöst. Es wurden 5·4 *cm*³ einer $^n/_{10}$ Kalilauge verbraucht, entsprechend 0·0302 *g* Ätzkali, während die Formel $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_4$ für 1 KOH 0·0298 *g* Ätzkali verlangt.

II. Für 0·2888 *g* Substanz wurden 7·7 *cm*³ $^n/_{10}$ Kalilauge gebraucht, entsprechend 0·0431 *g* Ätzkali. Berechnet wie oben 0·0435 *g* Ätzkali.

III. Für 0·2888 *g* Substanz wurden 7·4 *cm*³ $^n/_{10}$ Kalilauge, entsprechend 0·0414 *g* Ätzkali verbraucht. Berechnet wie oben 0·0435 *g* Ätzkali.

Als Indikator diente beim Versuche I und II Phenolphtaleïn, beim Versuche III Lackmus. Das Ende der Reaktion war auch bei III zwar weniger scharf, aber doch deutlich zu erkennen.

Digitized by Google

Methyläther. Versuch I. 5 *g* des Umwandlungsproduktes wurden mit einer Lösung von 4 *g* Ätzkali in zirka 150 cm^3 Alkohol versetzt und mit 12·5 *g* Jodmethyl 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde bis zur Trockene abdestilliert, der Rückstand mit kalter Kalilauge versetzt und ausgeäthert. Aus dem Äther erhält man einen weißen, in Nadeln kristallisierenden Körper, der, aus Alkohol wiederholt umkristallisiert, den konstanten Schmelzpunkt 99 bis 101° C. (unkorr.) aufweist. (Aus 5 *g* wurden 4 *g* Methyläther erhalten.) Säuert man die alkalischen Laugen an, so kann man noch außerdem unveränderte Substanz wiedergewinnen.

Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0·1958 *g* Substanz gaben 0·4693 *g* Kohlensäure und 0·0957 *g* Wasser.
II. 0·2041 *g* Substanz gaben 0·4847 *g* Kohlensäure und 0·1011 *g* Wasser.
III. 0·2040 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6211 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_5$
	I	II	III	
C	65·36	64·76	—	65·28
H	5·43	5·50	—	5·69
OCH_3	—	—	40·21	40·15

Versuch II. Die Substanz wurde mit der 50fachen Menge Methylalkohol versetzt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, hierauf aufgekocht und der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und dann ausgeäthert. Man erhält einen weißen kristallisierten Körper, der, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt bei 99 bis 102° C. (unkorr.) zeigt. Mischschmelzpunkt mit dem nach I dargestellten Äther 99 bis 102° C.

Der Methyläther konnte leicht verseift werden. 2 *g* desselben wurden mit 5 *g* Ätzkali, 50 cm^3 Alkohol und 50 cm^3 Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf mit Wasser aufgenommen und mit konzentrierter Salzsäure gefällt. Mit Äther ausgeschüttelt und aus Alkohol umkristallisiert, resultierte ein Körper von konstantem Schmelzpunkte 169 bis

Digitized by Google

171° C. (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit dem Umwandlungsprodukte 168 bis 170° C. (unkorr.).

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

0·1948 *g* Substanz geben 0·4597 *g* Kohlensäure und 0·0900 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_4$
C........	64·36	64·51
H........	5·13	5·37

Die Ausbeute an dem Verseifungsprodukt ist nahezu quantitativ.

Auch bei diesem Umwandlungsprodukt erweist sich der Äther bei der Acetylierung sehr resistent und liefert kein Dehydroderivat.

Der Methyläther wurde mit der gleichen Menge Natriumacetat und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid versetzt und 4 Stunden gekocht, die Lösung hierauf in Wasser gegossen und die ausgeschiedene Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 98 bis 101° C. (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit Methyläther 99 bis 101° C. (unkorr.).

Diese im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0·2225 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6700 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_5$
OCH_3.....	39·77	40·15

Auch die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf den Methyläther wurde versucht. Dabei konnten folgende Beobachtungen gemacht werden. Der Methyläther, in Alkohol suspendiert und mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte unterschichtet, liefert an der Trennungszone sofortige Rotfärbung, die beim Mischen rasch verschwindet. Versetzt man diese farblose Lösung mit Wasser und schüttelt mit Äther aus,

Digitized by Google

so zeigt der Schmelz- und Mischschmelzpunkt des erhaltenen Körpers die Anwesenheit des nicht verseiften Methyläthers an. Versetzt man die Suspension der Substanz in Alkohol so lange mit Schwefelsäure, bis eine bleibende, beim Mischen nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt, so wird diese gefärbte Lösung selbst nach 10 Minuten durch Zusatz von Alkohol wieder vollkommen entfärbt. Die farblose Lösung enthält aber in diesem Falle, wie ich mich sowohl direkt als auch durch Acetylierung überzeugen konnte, bereits β-Dehydrotetramethylhämatoxylin. Daraus kann geschlossen werden, daß sowohl der Methyläther des Umwandlungsproduktes als auch das β-Dehydrotetramethylhämatoxylin gefärbte, durch Alkohol leicht dissoziierbare Sulfate liefern und daß weiterhin bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure, wie zu erwarten, Verseifung des Äthers erfolgt.

Verhalten gegen Hydroxylamin. Im Anschluß an die bisherigen Versuche, die gezeigt haben, daß die Oximbildung auf das Trimethylbrasilon und dessen Nitroderivat sowie auf das Tetramethylhämatoxylon beschränkt ist, habe ich auch das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons in dieser Richtung untersucht. Das Resultat war vollkommen negativ.

Die Substanz wurde in alkoholischer Lösung mit der $2^1/_2$-fachen Menge Hydroxylaminchlorhydrat (in wenig Wasser gelöst) versetzt und einige Zeit erwärmt. Das Produkt lieferte dann beim Umkristallisieren aus Alkohol schöne weiße Nadeln. Schmelzpunkt 169 bis 171° C. (unkorr.). Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial 166 bis 170° C. (unkorr.). Zur größeren Sicherheit wurde noch eine Analyse ausgeführt.

0·2143 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5038 *g* Kohlensäure und 0·1002 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_4$
C	64·11	64·51
H	5·19	5·37

Verhalten gegen Phenylhydrazin. Mit Rücksicht auf die an anderer Stelle bereits publizierten Resultate wurde das



Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons in Angriff genommen, und zwar von zwei Gesichtspunkten ausgehend. Obwohl bei der Natur dieses Umwandlungsproduktes sehr unwahrscheinlich, war es fürs erste immerhin doch denkbar, daß ein Hydrazon oder ein diesem ähnliches Derivat entstehen könnte. Der zweite Gesichtspunkt schien aussichtsreicher und ging von folgenden Erwägungen aus. Das Tetramethylhämatoxylon ist, wie bekannt, gegen reduzierende Agenzien nicht indifferent, aber bei der Reduktion entstehen amorphe, schmierige, nicht gut zu reinigende Produkte. Nachdem nun bei der Reduktion mittels Phenylhydrazin im Falle des Tetramethylhämatoxylons ein schön kristallisierter, wenn auch schwierig zu reinigender Körper (Desoxytetramethylhämatoxylon) entsteht, konnte mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit beim Umwandlungsprodukte, wenn es überhaupt reduzierbar ist, ein ähnliches Resultat erwartet werden. Die Versuche, welche von Herrn Mayrhofer angestellt wurden, haben aber leider gezeigt, daß das Umwandlungsprodukt des Tetramethylhämatoxylons nicht nur gegen Phenylhydrazin, sondern auch gegen jede Art von Reduktionsmitteln sich resistent erweist, so daß man in allen Fällen die ursprüngliche Substanz leicht wiedergewinnen und als solche charakterisieren konnte.

Ein Teil des Umwandlungsproduktes des Tetramethylhämatoxylons mit der doppelten Menge Phenylhydrazin und Alkohol $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade gekocht, lieferte nach Eingießen in salzsaures Wasser, Absaugen und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen Körper von weißer Farbe und dem Schmelzpunkte 160 bis 163° C. (unkorr.). Auf Grund der Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkte des Ausgangsproduktes kann die Substanz als unverändert bezeichnet werden.

Zu dem gleichen Ergebnisse führte auch ein Reduktionsversuch mit Zinkstaub. Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil des Umwandlungsproduktes auf dem Drahtnetz in der 20fachen Menge Eisessig gelöst und mit Zinkstaub unter weiterem Kochen behandelt. Die in Wasser gegossene Lösung schied einen Körper aus, der, aus Alkohol unter Anwendung von

Digitized by Google

Tierkohle umkristallisiert, einen Schmelzpunkt von 169 bis 170° C. (unkorr.) zeigte. Der Mischschmelzpunkt mit der ursprünglichen Substanz lag bei 164 bis 168° C. (unkorr.), wodurch es festgestellt erschien, daß auch hier keine Veränderung eingetreten war.

II. Über die optische Aktivität der Brasilin- und Hämatoxylinderivate.

Von **Wolfgang Kluger.**

Wie schon seinerzeit[1] berichtet, ist eine Versuchsreihe zur Bestimmung der optischen Aktivität dieser Derivate in Angriff genommen worden in der Erwartung, dadurch vielleicht einzelne Schlüsse rein strukturchemischer Natur zu ermöglichen. Es wurde auch bei dieser Gelegenheit schon mitgeteilt, daß das Acetyltrimethylbrasilin sowie das Acetyltetramethylhämatoxylin sich als optisch aktiv erwiesen haben. Dieses Resultat war mit Rücksicht auf die Aktivität des Brasilins und Hämatoxylins zu erwarten. Die experimentellen Daten mögen nun hier folgen.

I. 1·0008 *g* Acetyltrimethylbrasilin in 100 *cm*³ Eisessig drehen bei 20° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationsebene um 2° 34′ nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 128° 14′.

II. 1·0008 *g* Acetyltrimethylbrasilin in 100 *cm*³ Eisessig drehen bei 20° C. im 1 *dm*-Rohr die Polarisationsebene um 1° 17′ nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 128° 14′.

III. 0·4330 *g* Acetyltrimethylbrasilin in 50 *cm*³ Eisessig drehen bei 22° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationsebene um 2° 10′ 51″ nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 125° 54′ 50″.

IV. 1·0111 *g* Acetyltetramethylhämatoxylin in 100 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 3 *dm*-Rohr die Polarisationsebene um 4° 37′ nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 152° 11′ 54″.

V. 1·0111 *g* Acetyltetramethylhämatoxylin in 100 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationsebene um 3° 5′ nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 152° 11′ 54″.

VI. 0·7018 *g* Acetyltetramethylhämatoxylin in 100 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 2 *dm*-Rohr die Polarisationsebene um 2° 7′ 34″ nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 151° 28′ 32″.

In einem speziellen Falle, der auf Anregung von Herrn Pfeiffer-Zürich untersucht wurde, ist es nach Versuchen des

---

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 875 (1904).



Herrn R. Fischer auch gelungen, strukturchemische Verhältnisse aus der Aktivität zu erschließen. Über diese Untersuchung ist auch schon sehr kurz referiert worden.[1] In der von v. Kostanecki und Feuerstein aufgestellten Brasilinformel tritt nämlich nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom [mit (*) bezeichnet] auf, dessen Asymmetrie beim Übergang in Brasileïn verschwindet.

Brasilin   Brasileïn

Würde also Brasileïn oder das durch die reduzierende Acetylierung daraus entstandene Tetraacetylbrasilin als optisch aktiv erkannt werden, so wäre damit die Unrichtigkeit der obigen Formel sehr wahrscheinlich gemacht. Es ergab sich nun, daß das direkt aus Brasilin dargestellte und das durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns gewonnene Tetraacetylbrasilin gleich stark aktiv sind, wie dies folgende Versuche zeigen sollen.

I. 0·5624 *g* durch direktes Acetylieren aus Brasilin dargestelltes Tetraacetylbrasilin in 50 cm^3 Eisessig drehen bei 30° C. im 2 *dm*-Rohr um 1° 43′ 8″ nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 76° 24' 31''$.

II. 0·4805 *g* durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns dargestelltes Tetraacetylbrasilin in 50 cm^3 Eisessig drehen bei 24° C. im 2 *dm*-Rohr um 1° 27′ nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 75° 26' 30''$.

Diese Versuchsreihe habe ich nun weiter fortgesetzt, muß jedoch leider bemerken, daß die gehegte Erwartung nicht in Erfüllung gegangen ist, insofern als es sich gezeigt hat, daß man bei nahezu allen Veränderungen, die mit dem Brasilin und dessen Alkylderivaten vor sich gehen, gleich beim ersten Schritte zu inaktiven Verbindungen gelangt. Man könnte ja

[1] Chemiker-Zeitung, *29*, 346 (1905).

Digitized by Google

daran denken, auch diese Beobachtung zu verwerten, wenn nicht außerdem die Ungewißheit vorläge, ob die erhaltenen inaktiven Formen racemischer Natur sind oder nicht. Die Entscheidung dieser Frage gestaltet sich aber bei diesen Verbindungen recht schwierig, insofern als sie chemisch meist wenig reaktiv sind.

Meine Versuche bewegen sich sowohl in der Reduktions- als in der Oxydationsreihe und will ich die Beschreibung derselben etwas genauer hier folgen lassen. Was die erhaltenen Daten betrifft, so möchte ich bemerken, daß bei den Versuchen I, III und IV die beobachteten Drehungen so gering sind, daß sie gar nicht in Betracht kommen, zumal sie zum Teile bei ein und derselben Substanz nach rechts, respektive nach links ausgefallen sind. Bei Versuch II ist die berechnete spezifische Drehung etwas bedeutender, trotzdem kann die Substanz als optisch inaktiv bezeichnet werden, weil bei den andern als aktiv erkannten Derivaten des Brasilins und des Hämatoxylins relativ sehr bedeutende spezifische Drehungen beobachtet wurden. Übrigens mußten die Lösungen sehr verdünnt sein, so daß die Beobachtungsfehler a priori größer als gewöhnlich zu erwarten waren.

Bei der reduzierenden Acetylierung des Brasileïns haben bekanntlich Herzig und Pollak das Triacetylprodukt[1] von der Formel $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ und das Tetraacetylprodukt von

---

[1] Da ich für diese Zwecke das Triacetylderivat herstellen mußte, habe ich die Gelegenheit benützt, den Körper nochmals zu analysieren. Es zeigte sich eine vollkommene Übereinstimmung mit den seinerzeit von Herzig und Pollak (Monatshefte, *23*, 165 [1902]) gefundenen Zahlen.

0·2531 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·6224 *g* Kohlensäure und 0·1022 *g* Wasser.

Gefunden	C...67·06	H...4·48
Berechnet	C...67·00	H...4·56

Außerdem habe ich noch eine Lücke auszufüllen gesucht, indem die nicht unwichtige Molekulargröße dieser Verbindung bestimmt wurde.

0·3886 *g* bei 100° getrocknete Substanz gab in 21·6896 *g* Phenol 0·34° Gefrierpunktserniedrigung.

Molekulargewicht: Gefunden...379 Berechnet für $C_{22}H_{18}O_7$...394

Digitized by Google

der Formel $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$[1] darstellen können. Diese beiden Verbindungen erwiesen sich als optisch inaktiv, obwohl das neben dem Triacetylderivat bei der reduzierenden Acetylierung entstehende Tetraacetylbrasilin, wie eben berichtet wurde, optisch aktiv ist.

I. 0·4500 *g* durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns erhaltene Triacetylverbindung $C_{16}H_9O(OC_2H_3O)_3$ in 50 *cm*³ Eisessig dreht bei 100° C. im 3 *dm*-Rohr um 49" nach links. Spezifische Dreh:ng [α] = 30' 14".

II. 0·3000 *g* durch reduzierende Acetylierung des Brasileïns erhaltenes Tetraacetylprodukt $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ in 50 *cm*³ Eisessig dreht bei 20° C. im 3 *dm*-Rohr um 3' 39" nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 3° 22' 46".

Zu der in diesem Falle auffallend hohen spezifischen Drehung wäre zu bemerken, daß diese Lösung besonders verdünnt sein mußte. Übrigens zeigen nachfolgende Versuche mit Trimethylbrasilon, welche mit relativ konzentrierteren Lösungen gemacht wurden, daß unter den obwaltenden Verhältnissen rein negative Resultate nur sehr schwierig zu erhalten sind. Daß aber diese kleinen spezifischen Drehungen beim Trimethylbrasilon nur Versuchsfehler sein können, ist dadurch erwiesen, daß sie teils nach rechts, teils nach links ausgefallen sind.

Das bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entstehende Trimethylbrasilon erwies sich, wie die folgenden Versuche zeigen, ebenfalls optisch inaktiv.

III. Trimethylbrasilon:

a) 0·5000 *g* in 50 *cm*³ Eisessig drehen bei 20° C. im 3 *dm*-Rohr um 2' 7" nach links. Spezifische Drehung [α] = 1° 10' 33".

b) 0·7500 *g* in 50 *cm*³ Eisessig drehen bei 100° C. im 3 *dm*-Rohr um 4' 14" nach rechts. Spezifische Drehung [α] = 1° 34' 4".

Diese Beobachtung konnte, von einem gewissen Gesichtspunkt ausgehend, für alle Oxydationsprodukte maßgebend sein, insofern als man, das Trimethylbrasilon als erstes Oxydationsprodukt vorausgesetzt, keine optisch aktive Verbindung mehr zu erwarten hätte. Die Annahme, daß bei allen Oxydationsversuchen als primäres Produkt immer Trimethylbrasilon

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 207 (1901).


Digitized by Google

entsteht, kann aber nicht als unbestritten gelten. Es hat vielmehr Perkin wiederholt und auch kürzlich brieflich die Meinung geäußert, daß bei der Oxydation des Trimethylbrasilins mittels Kaliumpermanganat nach seinen Beobachtungen die Existenz des Trimethylbrasilons als Zwischenprodukt zweifelhaft ist. Da nun andrerseits die Konstatierung der optischen Aktivität gerade bei der Brasilinsäure aus gewissen Gründen von größerer Bedeutung wäre, habe ich auch diese Substanz, für deren Überlassung ich Herrn Perkin hiemit meinen besten Dank abstatte, noch genauer untersucht. Dieselbe erwies sich ebenfalls als optisch inaktiv.

IV. 0·5000 *g* Brasilinsäure in 50 cm^3 Eisessig drehen bei 100° C. im 3 *dm*-Rohr um 25″ nach rechts. Spezifische Drehung $[\alpha] = 13' 53''$.

III. Über das γ-Tetramethyldehydrobrasilin.

Von **Wolfgang Kluger.**

Durch die Alkylierung des Trimethylbrasilons mit Kali und Jodmethyl haben bekanntlich Herzig und Pollak[1] neben α-Tetramethyldehydrobrasilin auch einen isomeren Körper erhalten, welchen sie γ-Tetramethyldehydrobrasilin benannt haben. Br. Vouk[2] hat dann bei Wiederholung der Versuche mit Tetramethylhämatoxylon das entsprechende γ-Dehydroderivat nicht erhalten können. Dadurch könnte man versucht werden, auch an der Existenz des γ-Dehydrobrasilins zu zweifeln. Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Existenz dieser Verbindung nochmals zu beweisen und gegebenenfalls das Verhältnis derselben zu den bekannten α- und β-Dehydroderivaten genau festzustellen. So sicher nun der Nachweis der Existenz dieser Verbindung gelang, so wenig konnte ich in Bezug auf die andere Frage entscheidende Momente beibringen.

Bei der Darstellung des Dehydroderivates schlug ich folgenden Weg ein. Ich brachte Trimethylbrasilon mit der gleichen Menge Ätzkali und der zehnfachen Menge Methyl-

---

1 Monatshefte für Chemie, *23*, 178 (1902).

2 Berl. Ber., *36*, 3714 (1903).

Digitized by Google

alkohol auf dem Wasserbade zur Lösung und ließ allmählich eine Lösung von Jodmethyl in Methylalkohol (Substanz zu Jodmethyl wie 1 : 3) zufließen. Das Erhitzen wurde am Wasserbade durch 24 Stunden fortgesetzt. Nach dieser Zeit destillierte ich den Alkohol zur Hälfte ab, versetzte die vollkommen erkaltete Lösung vorerst mit einer wässerigen Lösung von Ätzkali und verdünnte schließlich stark mit Wasser. Vom Abgeschiedenen wurde abgesaugt und das so erhaltene Rohprodukt aus Alkohol fraktioniert umkristallisiert. Da es sich mir, wie gesagt, bei der Wiederholung dieses Versuches speziell um das γ-Dehydroderivat handelte, will ich nur die Reindarstellung dieses Körpers ausführlicher beschreiben. Die beim fraktionierten Umkristallisieren erhaltene Fraktion vom Schmelzpunkte 130 bis 135° (unkorr.) behandelte ich zunächst mit Tierkohle und erhielt hiebei eine in Nadeln kristallisierende Verbindung vom konstanten Schmelzpunkte 132 bis 134° C. (unkorr.). Auch aus den Laugen ließ sich dieselbe Verbindung isolieren. Der Schmelzpunkt des γ-Tetramethyldehydrobrasilins stimmt mit dem seinerzeit angegebenen vollkommen überein. Der Vollständigkeit halber will ich hier noch die Reihe der Schmelzpunkte, respektive Mischschmelzpunkte der drei Dehydroderivate anschließen.

Schmelzpunkte: α...163 bis 165° C. (unkorr.); β...156 bis 158° C. (unkorr.); γ...132 bis 134° C. (unkorr.).

Mischschmelzpunkte: α mit β...132 bis 138° C. (unkorr.); α mit γ...130 bis 152° C. (unkorr.); β mit γ...110 bis 120° C. (unkorr.).

Hier möge noch eine Analyse des γ-Tetramethyldehydrobrasilins angeführt werden.

0·1984 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5496 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O(OCH_3)_4$
OCH_3.....	36·59	36·68

Der bei der Methoxylbestimmung verbleibende Körper wurde, nachdem er gereinigt worden war, der Acetylierung

Digitized by Google

unterworfen. Das nach dreiviertelstündiger Einwirkung hellgelbe Reaktionsprodukt wurde heiß in Wasser gegossen, wobei sich weißlichgelbe Kristalle abschieden, die, aus Essigäther umkristallisiert, sehr träge und schlecht bei 230 bis 235° C. (unkorr.) schmolzen. Aus der Lauge konnte ich noch eine Partie vom Schmelzpunkte 232 bis 237° C. (unkorr.) erhalten. Eine genauere Untersuchung war vorläufig wegen der geringen Menge nicht möglich.

Der Versuch, γ-Tetramethyldehydrobrasilin mit Alkali zu verseifen, lieferte ein negatives Resultat; ich erhitzte zu diesem Zwecke die Substanz mit der zehnfachen Menge Alkali und der hundertfachen Menge Alkohol durch 4 Stunden am Rückflußkühler. Nachdem ich den Alkohol abdestilliert hatte, schied sich die Substanz aus, erwies sich also als alkaliunlöslich. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag so wie der der ursprünglichen Substanz bei 131 bis 134° C. (unkorr.).

IV. Über die Nitrierung der Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons, respektive des Tetramethylhämatoxylons.

Von Adolf Mayrhofer.

Das Studium des Mononitrotrimethylbrasilons sowie der beiden Nitroderivate des Tetramethylhämatoxylons lieferte bekanntlich unter den Händen von W. H. Perkin, v. Kostanecki und endlich von Vouk sehr interessante, theoretisch wichtige Resultate. Es ist daher begreiflich, daß auch bei den mit Hilfe von Schwefelsäure aus dem Trimethylbrasilon, respektive Tetramethylhämatoxylon darstellbaren Umwandlungsprodukten die Nitrierung versucht wurde. Es sei hier generell vorausgeschickt und hervorgehoben, daß diese Studien sich schwierig gestaltet haben und bis jetzt nicht viel weiter als bis zur Darstellung der betreffenden Nitroverbindungen gediehen sind. Um die Zersetzung möglicherweise besser studieren zu können, sind auch gleichzeitig die Methyläther der Umwandlungsprodukte in den Kreis der Untersuchung einbezogen worden, wobei sich die Verhältnisse noch komplizierter gestaltet haben, indem sich verschiedene, offenbar auch stellungsisomere Verbindungen gebildet haben. Obwohl dieses Studium

Digitized by Google

in mancher Beziehung weiter verfolgt werden wird, soll das bisher sichergestellte experimentelle Material hier mitgeteilt werden, wobei erwähnt sein mag, daß die Versuche zum Teil auch von den Herren R. Fischer und Wolfgang Kluger herrühren.

In der Hoffnung, in diesem Gebiet eine sicher feststehende, allgemein anerkannte Nomenklatur noch erleben zu können, möchten wir die Umwandlungsprodukte des Trimethylbrasilons, respektive Tetramethylhämatoxylons provisorisch derart bezeichnen, daß wir obigem Namen das Präfix ψ voransetzen.

Nitrierung des ψ-Trimethylbrasilons. Diese Operation wurde mit einer nach den Angaben von Pictet und Genequand[1] hergestellten Diacetylsalpetersäure vorgenommen und sind die besten Resultate mit der bei 124 bis 125° C. siedenden Fraktion erzielt worden. Der Vorgang bei der Nitrierung war folgender: Die Substanz wurde in der fünffachen Menge Eisessig in der Kälte gelöst und unmittelbar nach eingetretener Lösung die zweifache Menge der Fraktion 124 bis 125° C. der Diacetylsalpetersäure zugegeben. Bei rascher Ausführung der Nitrierung, die sich durch bleibende intensive Dunkelgrünfärbung anzeigt, trat überhaupt keine Erwärmung auf. Das Nitrierungsprodukt wurde sofort in Wasser gegossen, wo es sich in hellgelbgrünen Flocken abschied. Vom Abgeschiedenen wurde abgesaugt und mit Wasser bis zur völligen Säurefreiheit gewaschen. Das so gewonnene Rohprodukt wurde vorerst aus Alkohol umkristallisiert und hatten die gelbbraunen Kristalle einen Schmelzpunkt von 190 bis 195° C. (unkorr.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Essigäther erhielt ich einen gelbbraunen, fein kristallinischen Körper, der unter heftigem Aufbrausen konstant bei 210 bis 214° C. (unkorr.) schmolz und lichtempfindlich war. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 68% der verarbeiteten Substanz.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Verbindung stimmten auf die Formel eines Mononitroderivates.

I. 0·3210 *g* Substanz gaben 0·6925 *g* Kohlensäure und 0·1270 *g* Wasser.

II. 0·4129 *g* Substanz gaben 12·5 *cm*³ Stickstoff bei 13° C. und 752 *mm* Druck.

III. 0·2753 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·4900 *g* Jodsilber.

---

[1] Berl. Ber., *35*, 2526 (1902).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_8O_3(OCH_3)_3NO_2$
	I	II	III	
C	58·83	—	—	58·91
H	4·39	—	—	4·39
N	—	3·59	—	3·61
OCH_3	—	—	23·51	24·03

Von dem unzersetzten Mononitro-ψ-Trimethylbrasilon war kein normales Acetylderivat zu erwarten, wohl aber eventuell ein Abkömmling des nitrierten β-Trimethyldehydrobrasilins. Wie man aus dem Folgenden ersehen kann, resultiert tatsächlich ein Acetylprodukt weniger einem Molekül Wasser. Die zum Behufe des Vergleiches notwendige Nitrierung des β-Acetyltrimethyldehydrobrasilins ist bereits in Angriff genommen worden.

Die Acetylierung ist aber eigentlich deshalb studiert worden, weil nach Vorversuchen eine tiefergehende Zersetzung in Aussicht stand.

Die Substanz wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat 5 Minuten am Rückflußkühler erhitzt, wobei starke Entwicklung von nitrosen Dämpfen wahrnehmbar war. Die nach eingetretener Lösung vollkommen klare, hellgelbe Flüssigkeit schied schon im Verlaufe des Erhitzens intensiv gelbe, glänzende Kristalle in solcher Menge aus, daß die Flüssigkeit vollkommen erstarrte. Heiß in Wasser eingetragen, trat eine Abscheidung von schönen gelben Kristallen ein. Die Ausbeute an diesem Rohprodukt ist der ursprünglich verarbeiteten Substanz gleich. Aus Eisessig umkristallisiert, erhielt ich einen Körper, der sich beim Erhitzen in der Kapillare derart verfärbte, daß überhaupt eine genaue Bestimmung nicht möglich war. Bis 260° war jedenfalls ein Schmelzen nicht zu beobachten.

Die Analyse dieser bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·3813 *g* Substanz gaben 0·8598 *g* Kohlensäure und 0·1404 *g* Wasser.

II. 0·3159 *g* Substanz gaben 9·2 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 759 *mm* Druck.

III. 0·1735 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2958 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{18}H_8O_3(OCH_3)_3NO_2$
	I	II	III	
C	61·49	—	—	61·31
H	4·08	—	—	4·13
N	—	3·40	—	3·40
OCH_3	—	—	22·52	22·62

Der Zusammensetzung nach liegt also hier ein Produkt vor, das nicht als ein einfaches Acetylderivat anzusprechen ist, da neben dem Eintritt einer Acetylgruppe ein weiteres Molekül Wasser abgespalten wird. Es ist auffällig, daß die Acetylverbindung viel stärker tingiert als das Ausgangsmaterial. Es war deshalb die Darstellung der durch Verseifen entstehenden Substanz sehr wichtig geworden und außerdem sollte mein Bestreben darauf gerichtet sein, bei dieser Gelegenheit auch die abspaltbare Acetylgruppe quantitativ zu bestimmen. In beiden Richtungen bin ich bis jetzt leider zu keinem endgültigen Resultate gelangt und muß die Beantwortung der damit im Zusammenhange stehenden Fragen vorläufig verschoben werden. Das so erhaltene, oben beschriebene Acetylderivat ist, wie folgender Versuch zeigt, gegen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sehr beständig. Ich erhitzte die Substanz durch $5^1/_2$ Stunden mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Natriumacetat am Rückflußkühler, wobei weder Lösung noch Verfärbung eintrat. Da also an der Substanz durchaus keine Veränderung wahrnehmbar war, brach ich den Versuch ab und goß das Reaktionsprodukt in Wasser, wobei die Art der Abscheidung sofort erkennen ließ, daß unveränderte Substanz vorliegt. Die Kristalle wurden sodann abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Um ganz sicher zu gehen, wurde die Analyse wiederholt, deren Ergebnis hier folgt.

0·3185 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7168 *g* Kohlensäure und 0·1154 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_8O_3(OCH_3)_3NO_2$
C	61·37	61·31
H	4·02	4·13

Digitized by Google

Die Annahme, daß unveränderte Substanz vorliegt, wurde also durch die Analyse bestätigt.

Wie schon ersichtlich, gibt die soeben besprochene Verbindung keine Erklärung für die bei der Acetylierung auftretenden nitrosen Dämpfe. Es scheint vielmehr, daß die bei dieser Reaktion sich bildenden Substanzen schmieriger Natur sind und infolgedessen vorläufig nicht gewonnen werden konnten.

Nitrierung des Monomethyläthers des ψ-Trimethylbrasilons. Ebenso glatt und einfach wie die Nitrierung des ψ-Trimethylbrasilons selbst verläuft auch diejenige des durch die Einwirkung von Jodmethyl und Ätzkali aus demselben dargestellten Monomethyläthers.

Der Vorgang bei der Nitrierung war folgender: Die Substanz wurde in der Kälte in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und sofort nach eingetretener Lösung mit der zweifachen Menge der Fraktion 124 bis 125° der Pictet'schen Diacetylsalpetersäure versetzt. Sobald bleibende dunkelbraungrüne Färbung auftrat, wurde in Wasser gegossen, wobei sich hellgelbgrüne Flocken abschieden. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol erhielt ich einen Körper, der konstant bei 196 bis 198° C. (unkorr.) schmolz. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug zirka 64% der verarbeiteten Menge. Die Analyse des vorliegenden, bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

I. 0·2588 *g* Substanz gaben 0·5627 *g* Kohlensäure und 0·1056 *g* Wasser.
II. 0·2246 *g* Substanz gaben 0·4914 *g* Kohlensäure und 0·0900 *g* Wasser.
III. 0·2147 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5053 *g* Jodsilber.
IV. 0·4209 *g* Substanz gaben 12·6 *cm*³ Stickstoff bei 17° C. und 741 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_7O_2(OCH_3)_4NO_2$
	I	II	III	IV	
C	59·29	59·66	—	—	59·85
H	4·53	4·45	—	—	4·73
OCH_3	—	—	31·08	—	30·92
N	—	—	—	3·45	3·49

Digitized by Google

Die weitere Untersuchung dieser Substanz soll, wenn genügend Material gesammelt sein wird, folgen. Ob bei der Alkylierung des Nitroderivates des ψ-Trimethylbrasilons derselbe Äther entsteht, muß dahingestellt bleiben. Gegen Diazomethan erwies es sich vollkommen indifferent, so daß ein rein negatives Resultat zu verzeichnen war.

Nitrierung des ψ-Tetramethylhämatoxylons. Wie beim Tetramethylhämatoxylon entstehen auch hier je nach der Menge des Nitrierungsmittels Mono- und Dinitroderivate und wir wollen mit der Beschreibung der ersteren beginnen.

a) Mononitro-ψ-Tetramethylhämatoxylon. Ein Gewichtsteil ψ-Tetramethylhämatoxylon mit der zehnfachen Volummenge Eisessig und unter Kühlung portionenweise mit der doppelten Volummenge Pictet'scher Säure vom Siedepunkte 123 bis 125° versetzt, gab nach 5 bis 10 Minuten eine gelbe Abscheidung. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser gegossen und vom Niederschlag abgesaugt. Das mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschene Rohprodukt konnte vakuumtrocken sowohl aus Eisessig als auch aus Essigäther umkristallisiert werden. Es schied sich hiebei ein roter, in den vorher genannten Lösungsmitteln sehr schwer löslicher Körper aus. Fast immer war auch eine Entwicklung nitroser Dämpfe zu bemerken. Da die reine Verbindung diese Erscheinung nicht zeigt, so müssen diese von der Zersetzung eines Nebenproduktes herrühren. Das zu reinigende Mononitroderivat wurde noch einigemal aus Eisessig umkristallisiert und zeigte einen deutlichen konstanten Schmelzpunkt von 221 bis 222° C. (unkorr.). Der in heißem Eisessig sehr leicht lösliche Körper kristallisiert aus demselben in langen, hellgelben, glänzenden Nadeln, die, bei Wasserbadtemperatur getrocknet, zu nachstehenden Analysen verwendet wurden.

I. 0·1275 *g* Substanz geben 0·2706 *g* Kohlensäure und 0·0550 *g* Wasser.

II. 0·2590 *g* Substanz geben 0·5466 *g* Kohlensäure und 0·1010 *g* Wasser.

III. 0·2049 *g* Substanz geben nach Zeisel 0·4652 *g* Jodsilber.

IV. 0·4265 *g* Substanz geben 12·5 cm^3 Stickstoff bei 18·5° C. und 746 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_7O_3(OCH_3)_4NO_2$
	I	II	III	IV	
C	57·87	57·55	—	—	57·55
H	4·79	4·33	—	—	4·55
OCH_3	—	—	29·99	—	29·73
N	—	—	—	3·38	3·35

Die Acetylierung des Mononitro-ψ-Tetramethylhämatoxylons geschah unter Anwendung der gleichen Menge der Ausgangssubstanz und geschmolzenen Natriumacetats und der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 10 bis 20 Minuten langes Erhitzen am Steigrohr. Dabei verhält sich die Verbindung nicht genau so, wie oben beim Mononitro-ψ-Trimethylbrasilon beschrieben, vielmehr löst sich dieselbe vollkommen auf und nur selten erfolgt beim Erwärmen Ausscheidung eines kristallinischen Produktes. Trotzdem ist aber eine Ähnlichkeit vorhanden, insofern als nach dem Inswassergießen, Absaugen, Waschen und Trocknen im Vakuum beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Essigäther sich ein kleiner Teil als sehr schwer löslich erweist. Sobald dieser schwer lösliche Körper ausgeschieden ist, muß die Lauge, um neuerdings Ausscheidung zu erreichen, auf ein verhältnismäßig sehr geringes Volumen eingeengt werden. Das sich jetzt abscheidende zweite Produkt war, abgesehen von der ganz differenten Löslichkeit, auch in Bezug auf Farbe und Schmelzpunkt von der ersten Substanz vollkommen verschieden. Dieser als Hauptfraktion erhaltene leicht lösliche Körper zeigte in reinem Zustand eine schwefelgelbe Farbe, kristallisierte in langen, fast fadenförmigen Nadeln und hatte den Schmelzpunkt bei 198 bis 200° C. (unkorr.). Wie die Analysen ergaben, war es nicht das normale Acetylprodukt, es war vielmehr bei der Einwirkung gleichzeitig Austritt eines weiteren Moleküls Wasser erfolgt.

I. 0·1931 *g* Substanz geben 0·4231 *g* Kohlensäure und 0·0718 *g* Wasser.

II. 0·1239 *g* Substanz geben nach Zeisel 0·2661 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{18}H_7O_8(OCH_3)_4NO_2$
C	59·75	—	59·86
H	4·13	—	4·30
OCH_3	—	28·37	28·11

Da sich der zweite schwer lösliche Körper bei der Acetylierung mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nur in sehr geringer Menge gebildet hatte, konnte derselbe nicht analysiert werden. Es war jedoch möglich, die Verbindung durch andere auffallende Eigenschaften, namentlich den hohen Schmelzpunkt [289 bis 291° C. (unkorr.) unter geringer Schwärzung] zu charakterisieren. Es ergab sich übrigens sehr bald die Gelegenheit, den Körper auf eine andere Art darzustellen, indem beim Acetylieren mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid unter nachfolgendem Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure nur diese schwer lösliche Substanz entsteht. Dabei tritt beim Hinzufügen der Säure sofort Abscheidung des hellgelben, schwer löslichen Körpers ein, der mit dem früher gewonnenen durch seine Eigentümlichkeiten und den Schmelzpunkt identifiziert werden konnte. Der in Essigäther schwer lösliche Körper kristallisiert in feinen, hellgelben Nadeln, ist spezifisch sehr leicht und schmilzt unter geringer Zersetzung bei 289 bis 291° C. (unkorr.). Die vorgenommene Analyse des vakuumtrockenen Stoffes zeigte, daß dieser Körper mit dem leicht löslichen, bei 198 bis 200° schmelzenden isomer sei.

I. 0·2271 *g* Substanz geben 0·4993 *g* Kohlensäure und 0·0828 *g* Wasser.

II. 0·1231 *g* Substanz nach Zeisel 0·2602 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{18}H_7O_8(OCH_3)_4NO_2$
C	59·96	—	59·86
H	4·05	—	4·30
OCH_3	—	27·92	28·11

Digitized by Google

Die Annahme einer Isomerie fand noch einen weiteren Stützpunkt in der Tatsache, daß dieselbe Substanz durch Behandeln des oben beschriebenen leicht löslichen Acetylproduktes vom Schmelzpunkte 198 bis 200° mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gewonnen werden konnte. Die vollkommen gleichen Eigenschaften und die Analyse beweisen dies zur Genüge.

0·1649 *g* Substanz gaben 0·3604 *g* Kohlensäure und 0·0636 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_7O_3(OCH_3)_4NO_2$
C..........	59·60	59·86
H..........	4·28	4·30

Die Umkehrung dieses Vorganges, die Überführung des schwer löslichen Produktes in das leicht lösliche ist leider nicht gelungen, selbst als das schwer lösliche Derivat 3 Stunden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt wurde.

b) Dinitro-ϕ-Tetramethylhämatoxylon. Fein gepulvertes ϕ-Tetramethylhämatoxylon wird mit der vierfachen Menge Eisessig versetzt und hierauf unter Kühlung die vierfache Menge Pictet'scher Säure zugefügt. Nach kurzer Einwirkung tritt vollkommene Lösung ein und beim Eingießen in Wasser scheidet sich ein gelb gefärbter kristallinischer Körper aus, der abgesaugt und bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion mit Wasser gewaschen wird. Es ist gut, alle diese Operationen rasch hintereinander auszuführen, da bei längerem Stehenlassen oder nicht genug sorgfältigem Auswaschen die Bildung eines roten Nebenproduktes beobachtet werden konnte. Die Verbindung wurde dann mit Alkohol aufgekocht und nach dem Erkalten abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, schmilzt sie bei 173 bis 176° C. (unkorr.) unter starker Zersetzung, Aufschäumen und vorhergehender Verfärbung. Ausbeute zirka 64%.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab folgende analytische Daten:

Digitized by Google

I. 0·2029 *g* Substanz gaben 0·3872 *g* Kohlensäure und 0·0685 *g* Wasser.
II. 0·1995 *g* Substanz gaben 0·3785 *g* Kohlensäure und 0·0670 *g* Wasser.
III. 0·1953 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3959 *g* Jodsilber.
IV. 0·2521 *g* Substanz gaben 12·7 cm^3 Stickstoff bei 12° C. und 748·5 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_6O_8(OCH_3)_4(NO_2)_2$
	I	II	III	IV	
C	52·04	51·74	—	—	51·94
H	3·75	3·73	—	—	3·89
OCH_3	—	—	26·77	—	26·83
N	—	—	—	5·96	6·06

Behandelt man diese Verbindung nach der gewöhnlichen Methode mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumcetat, so löst sich dieselbe mit roter Farbe auf und es scheiden sich nach einiger Zeit schöne sattgelbe Nadeln aus. Beim Kochen kann man deutlich die Entwicklung von nitrosen Dämpfen beobachten, die auch durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen wurden. Gleichzeitig gesteht die Flüssigkeit zu einem Brei, so daß das Erhitzen eingestellt werden muß. Gießt man das Reaktionsgemisch in diesem Stadium in Wasser, so scheidet sich eine gelbe, kristallinische Masse aus, die, abgesaugt, gewaschen und getrocknet, beiläufig das Gewicht des Ausgangsmateriales besitzt. Kristallisiert man nun diese Substanz aus Eisessig um, so sondert sich eine schwer lösliche, in schönen gelben Nadeln kristallisierende, gelb gefärbte Verbindung ab, während zwei Drittel des Rohproduktes in Lösung bleiben. Das ausgeschiedene Produkt, dessen Menge nur mehr ein Drittel des Nitroproduktes beträgt, zeigt sich als in Eisessig nicht vollkommen beständig und es mußte also ein anderes Lösungsmittel gesucht werden. Essigäther kann für diesen Zweck als am besten geeignet bezeichnet werden, nur ist ein großer Überschuß dieses Solvens erforderlich. Aus Essigäther kristallisiert die Substanz in feinen gelben Nadeln und zeigt den ziemlich unscharfen Schmelzpunkt 266 bis 268° C. (unkorr.), wobei früher Verfärbung eintritt und eine starke Gasentwicklung beobachtet

Digitized by Google

werden kann. Die Analysen, die mit bei 100° getrocknetem Material verschiedener Darstellung gemacht wurden, ergaben folgendes Resultat:

I. 0·1998 *g* Substanz gaben 0·4000 *g* Kohlensäure und 0·0675 *g* Wasser.
II. 0·2088 *g* Substanz, im geschlossenen Rohre verbrannt, gaben 0·4147 *g* Kohlensäure und 0·0695 *g* Wasser.
III. 0·1860 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3550 *g* Jodsilber.
IV. 0·1968 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3848 *g* Jodsilber.
V. 0·3059 *g* Substanz gaben 14·2 *cm*³ Stickstoff bei 19° C. und 747 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{18}H_6O_8(OCH_3)_4(NO_2)_2$
C	54·59	54·16	—	—	—	54·32
H	3·75	3·69	—	—	—	3·70
OCH_3	—	—	25·21	25·82	—	25·51
N	—	—	—	—	5·35	5·76

Es erfolgt also auch in diesem Falle bei der Acetylierung gleichzeitig Austritt eines weiteren Moleküls Wasser und ferner liegen auch hier Anzeichen für das Verhandensein einer leicht löslichen isomeren Verbindung vor. Es scheint sogar, daß in vorliegendem Falle die Umwandlung beider Isomeren ineinander möglich sein wird. Hierüber sollen noch weitere Versuche folgen.

Nitrierung des Methyläthers des ψ-Tetrahämatoxylons. Die in der zwölffachen Menge Eisessig gelöste Substanz wurde mit der vorher mit der sieben- bis achtfachen Menge Eisessig verdünnten Fraktion 121 bis 123° C. der Pictetschen Säure so lange versetzt, bis das Verhältnis Substanz zu Nitrierungsmittel genau 1 : 1·5 war. Ich nahm die Operation in der Kälte vor und erfolgte während des sukzessiven Eintragens des nitrierenden Agens eine gelbe, kristallinische Abscheidung, von der abgesaugt werden konnte. Niederschlag und Flüssigkeit wurden getrennt verarbeitet.

Der Niederschlag lieferte, aus Eisessig umkristallisiert, zuerst einen schwer löslichen Anteil vom Schmelzpunkte 206

Digitized by Google

bis 207° C. (unkorr.) *(A)*, dann weiterhin einen leicht löslichen vom Schmelzpunkte 158 bis 166° C. (unkorr.) *(B)*.

Aus der Flüssigkeit schied sich beim Versetzen mit Wasser ein Produkt aus, das gleichfalls, aus Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt von 130 bis 145° C. (unkorr.) aufwies *(C)*.

Während der Körper mit dem höchsten Schmelzpunkte bereits rein war, mußten die beiden andern erst durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigäther, Benzol und schließlich Alkohol gereinigt werden. Sie zeigten hierauf zwar vollkommen konstante, aber unscharfe Schmelzpunkte.

Als Endergebnis hatte ich also drei Körper von verschiedenem Schmelzpunkte, und zwar:

A. 206 bis 207° C. (unkorr.), gelbe, feine, lange Nadeln.
B. 162 bis 165° C. (unkorr.), gelbe, feine, kurze Nadeln.
C. 131 bis 136° C. (unkorr.), gelbe, feine Kristalle.
Mischschmelzpunkt zwischen *B* und *C* 128 bis 148° C. (unkorr.).

Nachstehend lasse ich die Analysen der bei 100° getrockneten Körper folgen.

A. Körper vom Schmelzpunkte 206 bis 207°.

I. 0·1631 *g* Substanz gaben 0·3500 *g* Kohlensäure und 0·0689 *g* Wasser.
II. 0·1976 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·5374 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
	I	II	
C	58·52	—	58·45
H	4·69	—	4·87
OCH_3	—	35·92	35·96

B. Körper vom Schmelzpunkte 162 bis 165°.

I. 0·1893 *g* Substanz liefern 0·4062 *g* Kohlensäure und 0·0806 *g* Wasser.
II. 0·1644 *g* Substanz liefern nach Zeisel 0·4480 *g* Jodsilber.
III. 0·4527 *g* Substanz liefern 13·7 *cm*³ Stickstoff bei 26° C. und 742 *mm* Druck.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
	I	II	III	
C	58·52	—	—	58·45
H	4·73	—	—	4·87
OCH_3	—	35·99	—	35·96
N	—	—	3·38	3·24

C. Körper vom Schmelzpunkte 131 bis 136° C.

I. 0·3309 *g* Substanz lieferten 0·7100 *g* Kohlensäure und 0·1390 *g* Wasser.
II. 0·1451 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·3943 *g* Jodsilber.
III. 0·3639 *g* Substanz lieferten 11·8 cm^3 Stickstoff bei 25° C. und 745 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5NO_2$
	I	II	III	
C	58·51	—	—	58·45
H	4·66	—	—	4·87
OCH_3	—	35·89	—	35·96
N	—	—	3·66	3·24

Wie diese Analysen zeigen, hatten sich bei der Nitrierung des Methyläthers des ψ-Tetramethylhämatoxylons drei isomere Mononitroverbindungen gebildet. Eine derselben konnte auch durch Methylierung des früher beschriebenen Mononitro-ψ-Tetramethylhämatoxylons erhalten werden. Zu diesem Behufe wurde der Mononitrokörper in ätherischer Diazomethanlösung suspendiert und über Nacht der Einwirkung überlassen. Der Schmelzpunkt der nach dem Abdestillieren des Äthers aus Eisessig umkristallisierten Substanz lag bei 131 bis 135° C. (unkorr.), der Mischschmelzpunkt mit der oben beschriebenen Verbindung *(C)* war 131 bis 134° C. Auch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigte die Identität.

Digitized by Google

0·1125 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·3034 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_6O_2(OCH_3)_5.NO_2$
OCH_3	35·62	35·96

Digitized by Google

Kondensation von Tiglinaldehyd mit Aceton

von

Dr. **Fritz Dautwitz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1906.)

Zweck der vorliegenden Untersuchung war, durch Kondensation von Tiglinaldehyd mit Aceton ein ungesättigtes Keton darzustellen von nachstehender Konstitutionsformel:

$$\underset{\text{Tiglinaldehyd}}{CH_3-CH{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-COH}+\underset{\text{Aceton}}{CH_3-CO-CH_3}=$$

$$=CH_3-CH{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}-CH{=}CH-CO-CH_3+H_2O$$

Der Tiglinaldehyd wurde nach dem Verfahren, das Lieben und Zeisel in ihrer Arbeit: »Kondensationsprodukte der Aldehyde und ihre Derivate«, Monatshefte 7, p. 54, angegeben haben, durch Erhitzen eines Gemisches von Acet- und Propionaldehyd mit Natriumacetatlösung gewonnen. Die Synthese des Ketons aus dem Tiglinaldehyd und Aceton führte ich nun in nachstehender Weise aus.

Ein Gemisch von 75 *g* Tiglinaldehyd, 120 *g* Aceton und 300 cm^3 Wasser wurde mit 20 cm^3 einer zehnprozentigen NaOH-Lösung versetzt und vierzig Stunden lang in der Schüttelmaschine bei einer Temperatur von 5 bis 10° C. geschüttelt. Das Reaktionsprodukt, welches eine schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit darstellt, wurde von der wässerigen Schicht getrennt, letztere mit Kohlensäure gesättigt und der

Digitized by Google

Destillation unterworfen. Das im Destillat sich abscheidende Öl wurde mit dem ersteren vereinigt. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wurde nun mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hierauf im Vakuum bei 12 bis 14 *mm* Druck der fraktionierten Destillation unterworfen. Ich erhielt drei Fraktionen: etwa 10 *g* einer bei 91° C. siedenden Flüssigkeit, eine zweite, welche die Hauptmenge bildet, 41 *g* ging bei 12 *mm* Druck fast konstant bei 92 bis 93° C. über; der Rest, etwa 5 *g*, hatte einen höheren Siedepunkt. Im Destillationskolben blieb eine beträchtliche Menge einer harzartigen, braunen Masse zurück, auf deren Untersuchung ich, da sie sich weder destillieren noch aus verschiedenen Lösungsmitteln in kristallinische Form bringen ließ, verzichten mußte.

Die Hauptfraktion stellt nach nochmaligem Destillieren im luftverdünnten Raume eine farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich aromatisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche im Licht, namentlich bei Luftzutritt, sich in kurzer Zeit in eine braungelb gefärbte harzartige Masse verwandelt. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich die Substanz. Für die Analyse und Dampfdichtebestimmung wurde das im Vakuum frisch destillierte Produkt verwendet.

I. 0·2529 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·7126 *g* CO_2 und 0·2199 *g* H_2O;

II. 0·1439 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4082 *g* CO_2 und 0·1201 *g* H_2O; daraus ergeben sich in 100 Teilen Substanz:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{12}O$
	I	II	
C	76·85	77·29	77·42
H	9·70	9·27	9·63

Die Molekulargröße der Substanz wurde durch Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn ermittelt.

I. 0·0252 *g* Substanz erzeugten einen Überdruck von 19·7 *mm*.
II. 0·0344 *g* Substanz erzeugten einen Überdruck von 28·0 *mm*.

Als Konstante, bezogen auf Naphthalin, gilt für beide Bestimmungen 975·5.

Digitized by Google

Daraus ergeben sich nun folgende Werte:

Gefunden		Berechnet für $C_8H_{12}O$
I	II	
124·7	121·6	124

Das Keton zieht an der Luft sehr rasch Sauerstoff an; daher gaben Analysen des Körpers, wenn er einige Zeit in nicht sehr sorgfältig verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wurde, bei der Verbrennung schlecht stimmende Werte (es wurde immer zu wenig C und H gefunden).

Das Keton addiert sehr leicht Brom. Ein quantitativer Bromadditionsversuch zeigte, daß der Körper, wie aus der oben angeführten Strukturformel zu ersehen ist, zwei doppelte Bindungen enthält und daher vier Atome Brom addiert.

0·6654 *g* Substanz, in Schwefelkohlenstoff gelöst, verbrauchen 1·70585 *g* Br, während die Theorie 1·717 *g* Br verlangt. Das Bromadditionsprodukt wurde nicht weiter untersucht, da es sich nach Abdunsten des Lösungsmittels unter Entwicklung von Bromwasserstoff in eine schwarze Masse verwandelt.

Oxim des Ketons.

Zur Darstellung des Oxims wurden 12 *g* Keton mit 8 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und 50 cm^3 zehnprozentiger Natronlauge versetzt und das Gemisch unter häufigem Umschütteln durch 24 Stunden sich selbst überlassen. Das Reaktionsgemisch wurde zuerst mit Kohlensäure gesättigt, hierauf mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung über Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dickflüssiges, fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl zurück, welches bei der Destillation im Vakuum bei einem Druck von 13 *mm* zwischen 140 bis 141° C. konstant überging. Das Destillat stellt eine farblose, dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar von eigentümlich aromatischem Geruch; sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einer kristallinischen weißen Masse. Behufs Reinigung wurde aus Petroläther umkristallisiert. Das so erhaltene Oxim schmilzt bei 71° C., die Analyse desselben lieferte folgendes Resultat:

Digitized by Google

0·1934 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennungsanalyse 0·4865 *g* CO_2 und 0·1593 *g* H_2O.

0·4919 *g* Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl so viel Ammoniak, daß zur Neutralisation des letzteren 34·1 cm^3 $^1/_{10}$ normale Säure benötigt wurden; dies entspricht 0·0477 *g* Stickstoff.

In 100 Teilen der Substanz:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{13}NO$
C	68·61	69·06
H	9·15	9·35
N	9·75	10·07

Aus dem beschriebenen Keton und aus seinem Oxim hoffte ich durch Ringschluß zu einem Dimethylbenzol, respektive Trimethylpyridin zu gelangen:

$$CH_3—CH=C(CH_3)—CH=CH—CO—CH_3 — H_2O =$$ [Benzolring: C(CH₃), HC, CH, HC, CH, C(CH₃)]

$$CH_3—CH=C(CH_3)—CH=CH—C(NOH)—CH_3 — H_2O =$$ [Pyridinring: N, CH_3—C, C—CH_3, HC, C—CH_3, CH]

αβα'Trimethylpyridin.

Trotz wiederholter Versuche mit Anwendung wasserentziehender Agenzien gelang es mir nicht, diese beiden Körper darzustellen.

Es erübrigt mir zum Schlusse die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. C. Pomeranz, unter dessen Leitung ich die vorstehenden Untersuchungen ausgeführt habe, meinen wärmsten und verbindlichsten Dank abzustatten.

Digitized by Google

Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasiger Säuren.

XV. Abhandlung:

Notiz über die Veresterung der 4-Nitrophtalsäure

von

Rudolf Wegscheider,

k. M. k. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Bei der Besprechung der Versuche über die Veresterung der 4-Nitrophtalsäure[1] habe ich Versuche von H. Goldschmidt[2] benutzt, denen zufolge *m*-Nitrobenzoesäure durch Chlorwasserstoff und Alkohol rascher verestert wird als *p*-Nitrobenzoesäure. Seither hat sich herausgestellt, daß bei diesen Versuchen Goldschmidt's der Einfluß des Wassergehaltes des Alkohols und vielleicht auch andere Fehlerquellen nicht genügend berücksichtigt waren.[3]

Infolgedessen ist die Reihenfolge der von Goldschmidt angegebenen Veresterungsgeschwindigkeiten unsicher, wenn es sich um Säuren mit wenig verschiedener Geschwindigkeits-

---

[1] Wegscheider und Lipschitz, Monatshefte für Chemie *21*, 801, 810 (1900); Wegscheider und Bondi, Monatshefte für Chemie *26*, 1041, 1047 (1905).

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges., *28*, 3224 (1895).

[3] Goldschmidt und Sunde, Ber. der Deutschen chem. Ges. *39*, 712 (1906); Wegscheider, Ber. der Deutschen chem. Ges. *39*, 1055 (1906).

Digitized by Google

konstante handelt. In der Tat hat A. Kailan[1] in meinem Laboratorium gefunden, daß unter gleichen Bedingungen die *m*-Nitrobenzoesäure durch alkoholischen Chlorwasserstoff nicht, wie Goldschmidt angibt, rascher, sondern langsamer verestert wird als die *p*-Nitrobenzoesäure.

Infolgedessen verschwindet nunmehr die von mir[2] hervorgehobene Unregelmäßigkeit bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure durch Alkohole (mit oder ohne Mineralsäuren). Denn die Analogie mit den Nitrobenzoesäuren läßt nunmehr auf Grund der Kailan'schen Messungen überwiegend die Veresterung des zur Nitrogruppe *p*-ständigen Karboxyls erwarten, also die Bildung der 4-Nitrophtal-1-Estersäuren. Die Bildung der gleichen Estersäuren ist auch bei der Veresterung des Anhydrids mit Alkoholen sowie bei der Einwirkung von Jodalkylen auf saure Salze zu erwarten, da die Nitrogruppe von der *p*-Stellung aus stärker negativierend wirkt als von der *m*-Stellung.[3] Die Versuchsergebnisse, denen zufolge bei allen erwähnten Veresterungsreaktionen dieselben Estersäuren als Hauptprodukt entstehen, stehen somit mit den von mir aufgestellten Regeln im Einklang. Daß die hiebei erhaltenen Estersäuren in der Tat die 1-Estersäuren sind, wurde bereits dadurch nachgewiesen, daß die 2-Estersäuren auf einem anderen Weg dargestellt wurden,[4] der ihre Konstitution unzweideutig ergibt und daß diese 2-Estersäuren von den bei der Veresterung der 4-Nitrophtalsäure entstehenden Estersäuren verschieden sind.

Die Unregelmäßigkeit, daß die durch Veresterung der 4-Nitrophtalsäure mit Alkoholen und durch Halbverseifung der Neutralester erhaltenen Estersäuren nicht verschieden, sondern identisch sind, wird durch das vorstehende natürlich nur insofern berührt, als jetzt nicht mehr die Veresterung der Säure als die abnorm verlaufende Reaktion anzusehen ist,

---

1 Herr Dr. Kailan wird diese Versuche an anderer Stelle veröffentlichen.

2 Monatshefte für Chemie *26*, 1043 (1905).

3 Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *3*, 259 (1889).

4 Wegscheider und v. Kušy, Monatshefte für Chemie, *24*, 825 (1903); Wegscheider und Bondi, Monatshefte für Chemie *26*, 1060 (1905).


Digitized by Google

wie ich es auf Grund der Goldschmidt'schen Messungen getan hatte, sondern die Halbverseifung. Es ist also die Anomalie bei jener Reaktion beseitigt, bei der sie in anderen Fällen noch nicht festgestellt wurde und auf jene Reaktion übertragen, bei der bisweilen auch sonst schon ein anormaler Verlauf beobachtet wurde.[1]

[1] Zuerst bei der Oxyterephtalsäure von Wegscheider und Bittner, Monatshefte für Chemie *21*, 653 (1900).


Digitized by Google

Studien über Kernalkylierung bei Phenolen

(I. Abhandlung)

von

J. Herzig und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1906.)

Obwohl nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel[1] alle metahydroxylierten Phenole der Kernalkylierung unterliegen, sind bis jetzt gute Resultate doch nur beim Phloroglucin und den Phloroglucinderivaten erhalten worden. Bei den anderen zur Untersuchung gelangten Phenolen war die Menge der gebildeten echten Äther eine relativ bedeutende; außerdem entstanden neben ihnen sehr schwer zu trennende Gemische, welche nur selten Kristallisationsvermögen zeigten, so daß bei den bisherigen Studien beispielsweise bei der Kernalkylierung des Resorcins und Orcins nur sehr wenig ermittelt wurde.

Mit Rücksicht auf die von Kaufler[2] beobachtete Gesetzmäßigkeit, welche dahin geht, daß mit der Größe der Alkylgruppe die Menge der echten Äther sich vermehrt, während hingegen die Bildung der Pseudoäther zurückgedrängt wird, konnte man das nicht besonders günstige Resultat der bisherigen Versuche darauf zurückführen, daß in der Regel mit Jodäthyl gearbeitet wurde. Es war daher vom Studium der Methylderivate ein weiterer Fortschritt zu erwarten.

Das Studium der Kernmethylierung ist im Laufe der Zeit auch auf die entsprechenden Carbonsäuren ausgedehnt worden

---

[1] Monatshefte für Chemie (1888), p. 217, 882; (1889), p. 144.

[2] Monatshefte für Chemie (1900), p. 993.

Digitized by Google

und hat beispielsweise A. G. Perkin[1] die β-Resorcylsäure der Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali unterworfen. Dabei hat es sich gezeigt, daß die Einwirkung keine tief eingreifende ist und infolgedessen hat auch Perkin tatsächlich nur zum ersten Homologen der β-Resorcylsäure gelangen können. Die Versuche Perkin's sind im hiesigen Laboratorium weiter ausgedehnt worden.

Als dann im Verlaufe dieser Untersuchung auch die Orcincarbonsäure in Betracht gezogen worden war, ergab sich das bemerkenswerte Resultat, daß diese Säure außerordentlich viel besser reagiert und ist es Kurzweil[2] nach einem vorläufigen Bericht gelungen, von dieser Säure ausgehend bis zum Tetramethylorcin von der Konstitution

CH_3
$(CH_3)_2$ H
O O
$(CH_3)_2$

zu gelangen.

Das verschiedene Verhalten der obgenannten beiden Säuren konnte fürs erste darauf zurückzuführen sein, daß die Orcincarbonsäure leichter Kohlensäure abspaltet. Berücksichtigt man aber alle Verhältnisse, welche bei dieser Reaktion in Betracht kommen, so sieht man, daß dieser Umstand in die zweite Linie rückt und daß man zur Erklärung dieser Differenz die symmetrische Struktur des Orcins heranziehen muß.

Mit Rücksicht auf die erwähnten Momente haben wir das genaue Studium der bei der Methylierung des Orcins und der Orcincarbonsäure obwaltenden Verhältnisse unternommen und das Resultat der in dieser Richtung ausgeführten Versuche soll hier näher behandelt werden.

Im allgemeinen müssen wir im voraus bemerken, daß der Gang der Reaktion ein außerordentlich komplizierter zu sein scheint, daß die geringste Änderung in der Konzentration und in der Temperatur auf die Natur der sich bildenden Körper von

---

[1] Journ. Chem. Soc. (1895), p. 990.

[2] Monatshefte für Chemie (1903), p. 744.

Digitized by Google

großem Einfluß ist. Es liegt beispielsweise hier der erste Fall vor, daß verschiedene Körper erhalten werden, je nachdem die Reaktion in methyl- oder in äthylalkoholischer Lösung vor sich geht, ja es muß der Wahrheit gemäß erwähnt werden, daß überhaupt, was die relativen Verhältnisse der sich bildenden Körper zueinander betrifft, trotz der größten Sorgfalt in Bezug auf die Bedingungen nicht ein Versuch so verlief wie der andere.

Diese Tatsache hat zur Folge, daß hier negative Resultate lange nicht die Bedeutung besitzen können, wie bei Versuchen, deren Gang man besser zu regulieren vermag. Weiterhin lag deshalb die Notwendigkeit vor, jeden Versuch für sich aufzuarbeiten und war außerdem auch in anderer Richtung Vorsicht sehr notwendig. So z. B. haben wir längere Zeit einen Unterschied zwischen dem Reaktionsverlaufe beim wasserhaltigen und beim wasserfreien Orcin wahrnehmen zu können geglaubt und auch heute kann nicht bestimmt behauptet werden, daß diese Verbindungen in Bezug auf ihr Verhalten bei der Kernmethylierung vollkommen gleich sind.

Die Verschiedenheit der beiden Orcine lag aber nicht außer dem Bereiche der Möglichkeit, insofern als man in der letzten Zeit bei derartigen Hydraten von Phenolen in beiderseits zugeschmolzener Capillare Schmelzpunkte beobachtet hat, die von dem Schmelzpunkte der wasserfreien Substanz verschieden und außerdem oberhalb der Temperatur gelegen waren, bei der normalerweise die Verbindung das Kristallwasser abgeben sollte.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß in Bezug auf die Bildung des höchsten kernmethylierten Produktes (Tetramethylorcin) die Orcincarbonsäure viel befähigter zu sein scheint als das Orcin selbst.

Die Versuche sind, wie schon erwähnt, mit Orcincarbonsäure und Orcin unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden. Trotzdem hat sich zum Unterschiede von der Orcincarbonsäure bis jetzt weder beim wasserfreien noch beim wasserhaltigen Orcin eine quantitativ so befriedigende Ausbeute an Tetramethylorcin erzielen lassen, wie bei der Orcincarbonsäure. Es hat nach diesen Resultaten den Anschein, als ob sich bei der Behandlung der Orcincarbonsäure mit Alkalien

Digitized by Google

in überwiegender Menge das Salz bildet, welches dann weiterhin durch Kernmethylierung in den Methylengruppen und Abspaltung von Kohlensäure in das Tetramethylorcin umgewandelt wird.

Mit Rücksicht auf diese Beobachtung soll auch die isomere Carbonsäure, die Orsellinsäure, in dieser Richtung genauer untersucht werden.

Vor dem Übergange zum eigentlichen Thema möchten wir aber einige Beobachtungen erwähnen, die zwar nicht beim Orcin gemacht wurden, die uns aber doch für die Theorie der Kernmethylierung von einiger Bedeutung zu sein scheinen.

I. Methylierung von Phloroglucin.

Behandlung von Phloroglucin mit Diazomethan.

Alle bisher für die Tautomerie des Phloroglucins sprechenden Tatsachen rühren von Reaktionen her, die in Lösungen vor sich gegangen sind, welche bis zuletzt alkalisch bleiben mußten. Es war daher nicht ohne Interesse, einen Versuch der Alkylierung des Phloroglucins in neutraler Lösung zu unternehmen, indem aus dem Resultate desselben möglicherweise ein Schluß auf die Natur des Phloroglucins als solches gezogen werden könnte. Dazu eignet sich wohl die Einwirkung des Diazomethans in ätherischer Lösung am besten.

5 *g* bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurden in Äther suspendiert und hierauf mit einer für den Eintritt von drei Methylgruppen berechneten Menge Diazomethan behandelt.

Bei der Einwirkung auf das Phloroglucin erfolgte anfangs eine sehr heftige Reaktion, welche allmählich nachließ und schließlich trotz neuerlich hinzugefügter Diazomethanlösung ganz aufhörte. Nach zwölfstündigem Stehen wurde der Äther abdestilliert; er zeigte durch Gelbfärbung und Reaktionsfähigkeit den Überschuß an Diazomethan an. Der Rückstand wurde behufs Trennung in Mono-, Di- und Triäther mit alkoholischem Kali behandelt. Der Triäther fiel kristallinisch aus und wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des letzteren kristallisierte er in Form weißer Nadeln, welche, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 50 bis 52° zeigten.

Digitized by Google

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

0·1656 *g* Substanz lieferten 0·6879 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OCH_3)_3$
OCH_3	54·97	55·35

Die Ausbeute an Trimethyläther des Phoroglucins betrug 37% der theoretischen.

Die alkalische Lösung, aus welcher der Phloroglucintrimethyläther entfernt worden war, wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des letzteren hinterblieb, wie die Methoxylzahl zeigte, ein Gemenge von Mono- und Diäther.

Wie man sieht, ist Trimethyläther in bedeutender Menge entstanden und man kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß das Phloroglucin als solches in ätherischer Lösung wesentlich in der Enolform reagiert.

Ein zweiter Versuch bezog sich auf die

Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phloroglucin.

Derselbe wurde vorerst nur zu dem Zwecke angestellt, um womöglich bei der Kernmethylierung des Phloroglucins die Anwendung des relativ teuren Jodmethyls zu vermeiden. Da aber die Reaktion in gewöhnlicher Weise (zuerst Kali und dann das Alkylierungsmittel) sehr stürmisch verläuft, wurde der entgegengesetzte Weg eingeschlagen und dabei, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist, ein wesentlich anderes Resultat erzielt als erwartet wurde.

5 *g* Phloroglucin, in Methylalkohol suspendiert, wurden mit der $1^1/_2$fachen Menge Dimethylsulfat versetzt, kräftig mit der Turbine umgerührt und unter Erhitzen tropfenweise Kalilauge zugegeben, bis schließlich schwach alkalische Reaktion eintrat. Beim Extrahieren der alkalisch gemachten Lösung mit Äther wird Phloroglucintrimethyläther direkt gewonnen. Rohschmelzpunkt 50°. Ausbeute 37·9% der theoretischen Menge.

Digitized by Google

Der in Kali lösliche Teil wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ebenfalls ausgeäthert und ergab ein Öl, welches sich als Gemenge von Mono- und Diäther erwies. Ausbeute 2·5 *g*. Daneben war auch unverändertes Phloroglucin nachweisbar.

Für die Kernmethylierung scheint es also sehr wesentlich zu sein, daß die Reaktion der Lösung, in welcher die Umsetzung vor sich geht, stets alkalisch bleibt. Die Art des Alkylierungsmittels hat hiefür keine Bedeutung, wie der folgende

Versuch mit Jodmethyl und Phloroglucin

beweist.

Ein Molekül Phloroglucin wird in methylalkoholischer Lösung mit sechs Molekülen Jodmethyl versetzt und dann bei Wasserbadtemperatur unter Anwendung eines Rückflußkühlers die entsprechende Menge einer methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat hinzutröpfeln gelassen. Aus dem Reaktionsprodukt konnten gegen 65% reinen krystallisierten Phloroglucintrimethyläthers gewonnen werden, welcher den richtigen Schmelzpunkt besaß und auch den theoretisch geforderten Methoxylgehalt aufwies.

In beiden Fällen sind natürlich auch geringe Mengen kaliunlöslicher öliger Produkte erhalten worden, die ihr Entstehen wahrscheinlich der in untergeordnetem Maße vor sich gehenden Kernmethylierung verdanken.

II. Über die Kernmethylierung der Orcincarbonsäure und des Orcins.

Von Dr. E. Hornstein.

Es sei hier gleich vorausgeschickt, daß bei allen Operationen mit Jodmethyl in Gegenwart eines großen Überschusses von Alkali, welche nun beschrieben werden sollen, sowohl beim Orcin, wie auch bei der Orcincarbonsäure ein einziger Körper in mehr oder weniger guter Ausbeute immer entsteht, und zwar

Digitized by Google

das bereits von Kurzweil in seiner vorläufigen Mitteilung erwähnte

Tetramethylorcin.

Ich will daher die Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers im vorhinein besprechen und anschließend diejenigen Verbindungen aufführen, welche bei den verschiedenen Alkylierungsversuchen außerdem konstatiert wurden.

Das Tetramethylorcin wurde bei der Aufarbeitung im kaliunlöslichen Teile gefunden und konnte aus demselben durch fraktionierte Vakuumdestillation isoliert werden. Es ging als niederstsiedende Partie bei zirka 128° (Druck 17 *mm*) über und erstarrte von selbst nur dann, wenn es in dieser Fraktion in größerer Menge vorhanden war, was bei der Orcincarbonsäure stets eingetreten ist. Beim Orcin hingegen bedurfte es einer viel gründlicheren fraktionierten Destillation und auch dann erstarrte in der Regel die niederst siedende Fraktion erst beim Abkühlen in einer Kältemischung und nach erfolgter Impfung. Auch das Absaugen mußte im Falle des Orcins unter Eiskühlung geschehen, weil die Kristalle bei Zimmertemperatur sofort wieder zerflossen. Um die öligen Produkte zu entfernen, mußten die Kristalle öfter mit verdünntem Alkohol nachgewaschen werden. Der Schmelzpunkt der rohen Substanz schwankte stets zwischen 59° und 60° und blieb nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol konstant auf 63°. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert das Tetramethylorcin in Form langer glänzender Nadeln. In Benzol leicht löslich, hinterbleibt es nach dem Verdunsten desselben in gut ausgebildeten, großen, säulenartigen Prismen.

Behufs Identifizierung wurden bei den verschiedenen Darstellungen dieses Körpers aus wasserfreiem und wasserhaltigem Orcin und aus der Orcincarbonsäure mehrere Analysen durchgeführt.

I. 0·1466 *g* Substanz (vakuumtrocken) lieferte 0·3942 *g* Kohlensäure und 0·1143 *g* Wasser;

II. 0·2006 *g* Substanz lieferte 0·5349 *g* Kohlensäure und 0·1612 *g* Wasser;

III. 0·2400 *g* Substanz lieferte 0·6438 *g* Kohlensäure und 0·1900 *g* Wasser;

IV. 0·2036 *g* Substanz lieferte 0·5449 *g* Kohlensäure und 0·1662 *g* Wasser;

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
	I	II	III	IV	
C........	73·32	72·72	73·16	73·00	73·33
H........	8·66	8·92	8·79	9·06	8·88

Die Methoxylbestimmungen waren sämtlich negativ.

Um die Größe des Moleküls zu bestimmen, wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn durchgeführt. Als Heizflüssigkeit war Anilin gut verwendbar.

32·9 *mg* Substanz ergaben in einem Apparate, dessen Konstante 1060 ist, eine Druckerhöhung von 190 *mm* Paraffinöl.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
Molekulargewicht....	183·5	180

Die weitere Untersuchung des Tetramethylorcins ist noch im Gange, doch kann schon hier erwähnt werden, daß die Verbindung sehr zersetzlich ist und daß die Zersetzungen ziemlich kompliziert sich zu gestalten scheinen.

In der letzten Zeit ist die Darstellung eines schön kristallisierenden Bromderivates gelungen und es ist zu erwarten, daß der Abbau dieser Verbindung ein klares Bild der Konfiguration des Tetramethylorcins liefern wird.

Kernmethylierung der Orcincarbonsäure.

Die für diese Versuche verwendete Säure wurde mit einiger Abänderung nach den Angaben von v. Kostanecki[1] aus dem Orcin dargestellt. Es wurde nur in konzentrierterer Lösung gearbeitet und hiedurch eine wesentlich bessere Ausbeute erzielt.

250 *g* Orcin wurden in 750 cm^3 Wasser gelöst, 1000 *g* Kaliumbicarbonat nach und nach eingetragen und schließlich vier Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und von unverändertem Orcin mit Natriumbicarbonat getrennt. Die Ausbeute betrug zirka 170 *g*, also 50·9%. Der Schmelzpunkt der

[1] Berichte der Deutsch. chem. Ges., XVIII., 1984.

Digitized by Google

bei 100° getrockneten Säure lag bei 152°. Das Umkristallisieren geschieht am besten aus Alkohol und werden die letzten Reste der Säure noch aus den alkoholischen Laugen durch Fällen mit Wasser erhalten.

Die Alkylierungsversuche sind in methyl- und äthylalkoholischer Lösung ausgeführt worden, und zwar, was die Alkali- und Jodmethylmengen sowie die Dauer des Erhitzens betrifft, genau so, wie sie seinerzeit Kurzweil[1] beschrieben hat.

Wie schon früher erwähnt, konnte ich einen wesentlichen Unterschied konstatieren, je nach dem Lösungsmittel, welches angewendet wurde. Diese Differenz zeigte sich schon in der absoluten Menge der methylierten Reaktionsprodukte.

Während in der methylalkoholischen Lösung, wie übrigens schon Kurzweil[1] bemerkte, beinahe 60% unveränderter Carbonsäure vorhanden waren, betrug die Menge der Reaktionsprodukte in äthylalkoholischer Lösung beinahe 100% der angewendeten Carbonsäure, so daß nur geringe Mengen unveränderter Substanz vorhanden waren. Außerdem unterschieden sich die beiden Reaktionsarten dadurch, daß in methylalkoholischer Lösung in der höchstsiedenden Fraktion des Kalilöslichen das β-Orcin (I) enthalten war, bei Anwendung von Äthylalkohol aber das demselben isomere, noch unbekannte Methylorcin (II) gefunden wurde.

I. CH_3 / HO — OH / CH_3

II. CH_3, CH_3 / HO — OH

In beiden Fällen konnte, wie schon erwähnt, in der niederstsiedenden Fraktion des alkaliunlöslichen Teiles Tetramethylorcin konstatiert und außerdem noch in der höchsten Fraktion desselben Teiles ein Körper erhalten werden, der als Dimethylätherester einer Methylorcincarbonsäure erkannt wurde.

Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte geschah immer in gleicher Weise, indem der Kolbeninhalt nach dem Abdestil-

---

[1] Monatshefte für Chemie (1903), p. 744.

Digitized by Google

lieren des Alkohols und des überschüssigen Jodmethyls in der Kälte mit Kali behandelt und dann ausgeäthert wurde. Der alkalilösliche Teil gab, angesäuert, an Äther wieder eine bestimmte Menge Substanz ab, aus welcher durch Ausschütteln mit Natriumbicarbonat die unveränderte Carbonsäure erhalten werden konnte.

Der alkaliunlösliche und der alkalilösliche, in Bicarbonat aber unlösliche Teil wurde dann jeder für sich durch fraktionierte Destillation im Vakuum in Partien geschieden, die für sich untersucht wurden.

Es sei hervorgehoben, daß ich bis nun nur diejenigen Fraktionen aufklären konnte, welche bei Zimmertemperatur oder in der Kälte Kristalle ausschieden.

In der Technik der Aufarbeitung und Trennung der nicht kristallisierenden Öle war bis jetzt leider kein Fortschritt zu verzeichnen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil, wie es scheint, die entmethylierten Verbindungen gegen Jodwasserstoffsäure und Salzsäure empfindlich sind und weil außerdem die kristallisierten Bromprodukte, trotz konstanter Schmelzpunkte bei der Analyse, keine verwendbaren Zahlen geliefert haben. Weitere Versuche in dieser Richtung sind aber im Gange.

A. Reaktion in methylalkoholischer Lösung.

a) Das alkaliunlösliche Öl wurde bei 12 *mm* Druck in folgende drei Fraktionen geschieden:

I.	II.	III.
118° bis 130°	130° bis 165°	165° bis 175°

Fraktion I erstarrte sofort und erwies sich der Hauptmenge nach als Tetramethylorcin.

Der Anteil II blieb flüssig und gab bei nochmaligem Destillieren ebenfalls das vorgenannte Produkt in größerer Menge, während die Hauptfraktion ölig blieb und ein geringer Teil oberhalb 165° übergehend mit wenig Alkohol angerührt Kristalle ausschied, welche sich mit den nachstehend beschriebenen identisch erwiesen.

Digitized by Google

Die Fraktion III lieferte nach einigem Stehen Kristalle, welche den Schmelzpunkt 81° zeigten und aus verdünnter Essigsäure wiederholt umkristallisiert den konstanten Schmelzpunkt 84° erreichten. Nach den folgenden Analysen entspricht der Substanz eine Formel $C_9H_7O(OCH_3)_3$.

I. 0·2344 *g* Substanz gaben 0·5494 *g* Kohlensäure und 0·1438 *g* Wasser.
II. 0·1659 *g* Substanz (im Vakuum getrocknet) lieferten nach Zeisel 0·5198 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7O(OCH_3)_3$
	I	II	
C........	63·92	—	64·28
H........	6·82	—	7·14
OCH_3.....	—	41·32	41·51

1 *g* dieser Substanz wurde mit 180 *cm*³ $^n/_{10}$ Kalilauge und 20 *cm*³ Alkohol am Rückflußkühler eine Stunde lang gekocht. Der alkaliunlöslich gebliebene Anteil wurde nochmals mit Kali und Alkohol behandelt. Das alkalilösliche Produkt schied sich aus Äther in schönen quadratischen Blättchen ab, welche, aus Benzol mehrmals umkristallisiert, konstant bei 183° unter Zersetzung geschmolzen sind. Bei der eben beschriebenen Behandlung mit Kali wurde, wie die Methoxylbestimmung zeigte, von den drei Methoxylgruppen eine verseift.

0·1641 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben nach Zeisel 0·3719 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3......	29·89	29·52

Mit Rücksicht auf die Kohlensäureentwicklung beim Schmelzen kann man diese Formel $C_9H_8O_2(OCH_3)_2$ noch weiter auflösen zu $C_8H_7(OCH_3)_2COOH$, so daß in den beiden vorbeschriebenen Verbindungen derÄtherester, respektive die Äthersäure einer Methylorcincarbonsäure $C_6H(CH_3)_2(OH)_2COOH$ vorliegen, welche bei den Methoxylbestimmungen in der Jod-

Digitized by Google

wasserstoffsäure gelöst bleiben mußte. Bei der Aufarbeitung mittels Ausäthern wurden in der Tat Kristalle erhalten, welche beim Erhitzen unter Gasentwicklung schmolzen. Leider konnte wegen zu geringer Substanzmenge die Abstammung vom β-Orcin oder dessen Isomeren nicht nachgewiesen werden.

b) Der alkalilösliche Teil wurde durch fraktionierte Destillation unter 12 *mm* Druck in drei Partien geschieden mit den Siedeintervallen:

I.	II.	III.
145° bis 165°	165° bis 185°	Rückstand

Die beiden Fraktionen sowie der teerige Rückstand gaben nach dem Anrühren mit Benzol sofort Kristalle. Eine vollständige Reinigung derselben wird durch Umkristallisieren derselben aus Benzol unter Zuhilfenahme von Tierkohle erzielt; in diesem Lösungsmittel ist die Substanz sehr schwer löslich und wird in Form schöner, gut ausgebildeter, glänzender Nadeln erhalten, während beim Umkristallisieren aus Wasser prächtige tetragonale Blätter resultierten. Die Schmelzpunkte aller aus diesem kalilöslichen Teile erhaltenen Kristallfraktionen lagen bei 162 bis 163°.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0·2045 *g* Substanz gaben 0·5203 *g* Kohlensäure und 0·1291 *g* Wasser.
II. 0·1748 *g* Substanz gaben 0·4472 *g* Kohlensäure und 0·1173 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}O_2$
	I.	II.	
C	69·38	69·76	69·56
H	7·01	7·45	7·24

Die Methoxylbestimmung ergab ein völlig negatives Resultat.

Zweifellos lag das bereits von Stenhouse und Groves[1] beschriebene β-Orcin vor, dessen Konstitution von v. Kosta-

[1] Ann. Chem. Pharm., *68*, 104 und *203*, 187.

Digitized by Google

necki[1] durch Darstellung aus 6 Amino 1, 4, 2, Xylenol mit salpetriger Säure festgelegt wurde zu $C_6H_2\overset{(1,4)}{(CH_3)_2}\overset{(3,5)}{(OH)_2}$.

0·5 *g* dieses β-Orcins wurde behufs Darstellung eines Äthers mit der aus 4 *cm*³ Nitrosomethylurethan entwickelten Menge Diazomethan in ätherischer Lösung übergossen, wobei keinerlei Reaktion eintritt. Nach dem Abdestillieren der ätherischen Diazomethanlösung konnte durch einen Mischschmelzpunkt mit der ursprünglichen Substanz keinerlei Veränderung konstatiert werden.

Diacetylprodukt des β-Orcins.

3 *g* β-Orcin wurden mit 3 *g* Natriumacetat und 30 *g* Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl zu schönen Kristallen, welche, abgesaugt und mit Wasser gewaschen, den Rohschmelzpunkt 68° zeigten. Nach zweimaligem Kristallisieren aus Alkohol resultierten lange, weiße Nadeln, die bei 69° konstant schmolzen.

Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel

$$C_6H_2(CH_3)_2(OCOCH_3)_2$$

gut entsprechen.

I. 0·2118 *g* im Vakuum getrocknete Substanz lieferten 0·5051 *g* Kohlensäure und 0·1198 *g* Wasser.

II. 0·2473 *g* Substanz neutralisierten bei der Acetylbestimmung nach Wenzel 21·6 *cm*³ $^{n}/_{10}$ Kalilauge.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$
C........	65·03	—	64·86
H	6·28	—	6·36
C_2H_3O....	—	37·56	38·34

[1] Berichte der Deutsch. chem. Ges., XIX, 2321.

Digitized by Google

Wie man sieht, ist das von Kurzweil[1] beschriebene Tetramethylorcin sicher festgelegt. Hingegen konnte ich das von ihm erhaltene Dimethylorcin bis jetzt nicht erhalten. Es muß die auffallende Tatsache betont werden, daß dieses Dimethylorcin nach Kurzweil bei derselben Temperatur schmelzen soll, wie das von mir bei derselben Reaktion gefundene β-Orcin. Mit Rücksicht auf die Differenz im Kohlenstoffgehalt (zirka 1·5%) und in Erwägung, daß die Reaktion, wie schon oft bemerkt, sehr kompliziert und heikel zu sein scheint, kann ich trotzdem die Existenz der von Kurzweil in seiner Publikation[1] mit aller Reserve beschriebenen Verbindung nicht absolut negieren. Dasselbe gilt in verstärktem Maße bezüglich des in sehr geringer Menge von Kurzweil erhaltenen Stoffes, welchen er als Methylester einer Dimethylorcincarbonsäure angesehen hat.

B. Reaktion in äthylalkoholischer Lösung.

a) Das alkaliunlösliche Öl wurde nach dem Trocknen destilliert und bei 18 *mm* Druck in zwei Fraktionen getrennt. I. 125 bis 165° C. und II. 165 bis 185° C.

Die Partie I erstarrte beim Destillieren und erwies sich als Tetramethylorcin (Schmelzpunkt 61 bis 63°). Zur genauen Ermittlung des Siedepunktes wurde das abgesaugte Produkt neuerdings destilliert und ging im Vakuum (17 *mm*) bei 128° konstant über.

Fraktion II wurde nochmals destilliert und erstarrte der bei 18 *mm* Druck zwischen 175 bis 180° C. übergegangene Teil vollkommen. Rohschmelzpunkt 80 bis 82° C. Die Substanz wurde bis zum konstanten Schmelzpunkt von 84° C. aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert und einer Methoxylbestimmung unterworfen.

0·1913 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·6010 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{16}O_4$
OCH_3	41·41	41·51

[1] Monatshefte für Chemie (1903), p. 747.

Digitized by Google

Somit war auch hier der bereits beschriebene Dimethylätherester einer Methylorcincarbonsäure entstanden.

b) Der alkalilösliche Teil wurde nach dem Trocknen im Vakuum mit Benzol angerührt und erstarrte zu einem Kristallbrei, welcher abgesaugt und mit Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurde. Der Destillation im Vakuum unterworfen, ging dieser Körper bei 12 *mm* Druck zwischen 170 bis 180° C. über. Der rohe Schmelzpunkt lag bei 110° C. Aus Benzol wiederholt umkristallisiert, bildete die Substanz sehr schöne, seidenartig glänzende Nadeln, welche konstant bei 115 bis 117° C. schmelzen.

I. 0·2339 *g* im Vakuum getrocknete Substanz lieferte 0·5965 *g* Kohlensäure uud 0·1605 *g* Wasser.

II. 0·2203 *g* Substanz gab 0·5623 *g* Kohlensäure und 0·1500 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}O_2$
	I	II	
C	69·51	69·61	69·56
H	7·61	7·56	7·24

Die Methoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat.

Mithin lag das dem β-Orcin isomere, bisher noch nicht bekannte Methylorcin $C_6H_2\overset{(3,5)}{(OH)_2}\overset{(1,2)}{(CH_3)_2}$ vor.

Darstellung des Monoäthers.

2 *g* Substanz wurden in trockenem Äther suspendiert und mit einer aus 12 cm^3 Nitrosomethylurethan entwickelten Menge Diazomethan übergossen. Die Reaktion war sehr schwach und konnte noch überschüssiges Diazomethan konstatiert werden. Der Rückstand war ölig und wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Der bei 20 *mm* Druck bei 192 bis 202° C. übergehende Teil erstarrte in der Kälte. Der anfängliche Schmelzpunkt der abgesaugten Substanz lag bei 81 bis 82° C., stieg durch Umkristallisieren aus Benzol auf 83° C. und blieb dann konstant.

Digitized by Google

0·1676 *g* im Vakuum getrocknete Substanz gab nach Zeisel 0·2560 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2OH(OCH_3)$
OCH_3	20·14	20·39

Dieses Resultat beim isomeren Methylorcin (I) könnte im Zusammenhange mit der oben schon angeführten Indifferenz des β-Orcins (II) sehr plausibel durch die räumliche Behinderung der Hydroxylgruppen durch die orthoständigen Methylreste erklärt werden; doch ist das verschiedene Verhalten der beiden Methylorcine gegen Diazomethan nicht mit aller Sicherheit durch vorstehende Versuche festgestellt, da in den beiden Fällen nicht in absolut gleicher Weise gearbeitet werden konnte.

I.
CH_3, CH_3, HO, OH

II.
CH_3, HO, OH, CH_3

III.
CH_3, CH_3, H_3CO, OH

IV.
CH_3, CH_3, HO, OCH_3

Immerhin wird jedoch nach obiger Vorstellung für den Äther des isomeren Methylorcins von den beiden Möglichkeiten III und IV die Formel III wahrscheinlicher sein, da die, wenn auch nur zu einer Methylgruppe orthoständige Hydroxylgruppe jedenfalls schwieriger zugänglich ist als die in Pararespektive Metastellung befindliche.

Darstellung des Bromsubstitutionsproduktes.

Auf 2 *g* Methylorcin ($CH_3 : CH_3 = 1 : 2$) wurde die für ein Disubstitutionsprodukt berechnete Menge chemisch reinen Broms in eisessigsaurer Lösung (also 2·32 cm^3 einer Lösung

Digitized by Google

von 0·628 *g* Brom im Kubikzentimeter) hinzugefügt. Die Einwirkung war sehr heftig; anfangs trat sofortige Entfärbung unter Erwärmung ein, später jedoch war noch überschüssiges Brom vorhanden. Die Substanz wurde über Kalk und Ätzkali getrocknet und dann aus 50prozentiger Essigsäure bis zur Schmelzpunktskonstanz umkristallisiert, welche bei 142° eintrat.

0·2051 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferte bei einer Halogenbestimmung mittels Kalk 0·1762 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9BrO_2$
Br.........	36·57	36·85

Es war daher ein Monobromsubstitutionsprodukt des isomeren Methylorcins entstanden, welchem die Formel

$$C_6H(CH_3)_2(OH)_2Br$$

zukommt.

Kernmethylierung des Orcins.

Die Versuche sind hier, was die quantitativen Verhältnisse, die Reaktionsdauer und die Aufarbeitung betrifft, genau so ausgeführt worden, wie bei der Orcincarbonsäure, nur mit dem Unterschiede, daß nur in äthylalkoholischer Lösung gearbeitet wurde.

Wir haben also in diesem Falle nur die Unterscheidung zwischen wasserhaltigem und wasserfreiem Orcin in Betracht zu ziehen und zeigen auch da die Versuche, die Qualität der Körper betreffend, keine wesentliche Abweichung voneinander. Immerhin scheint es aber, als ob in Bezug auf die quantitativen Verhältnisse der Reaktionsprodukte zueinander doch kleine Differenzen bestehen, je nachdem das Ausgangsmaterial wasserfrei oder wasserhaltig ist.

Bevor ich nun zur Beschreibung der im destillablen Teile nachgewiesenen Substanzen schreite, muß ich einen Körper erwähnen, der sich im kalilöslichen Teile direkt kristallinisch ausschied. Er zeichnet sich dadurch aus, daß er in kochendem

Digitized by Google

Benzol nahezu unlöslich ist, so daß er durch diese Operation von der Gesamtmenge des alkalilöslichen Öles getrennt werden kann. Die Substanz, die sich in sehr geringer Menge bildete, konnte bis jetzt wegen Materialmangels nicht genauer untersucht werden. Ich kann infolgedessen nur erwähnen, daß sich diese kristallinische Verbindung aus Alkohol umkristallisieren läßt, daß sie bei 187 bis 192° C. unter Zersetzung und Gasentwicklung schmilzt und der vorläufig durch die Analysen bestätigte Ausdruck für die Zusammensetzung derselben $(C_3H_4O)_n$ ist.

I. 0·2467 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben verbrannt 0·5846 *g* Kohlensäure und 0·1632 *g* Wasser.

II. 0·1921 *g* Substanz lieferten 0·4553 *g* Kohlensäure und 0·1240 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_3H_4O)_n$
	I.	II.	
C	64·59	64·63	64·29
H	7·35	7·16	7·14

Die Methoxylbestimmung fiel negativ aus. Diese Substanz wird jedenfalls noch einer genauen Untersuchung unterzogen werden müssen.

Dies vorausgeschickt, gehe ich nun zur Beschreibung der anderen bei dieser Reaktion entstehenden Verbindungen über.

A. Das alkaliunlösliche Öl wurde nach dem Trocknen einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen und bei 17 *mm* Druck in vier Partien geschieden:

I. 120 bis 130° C. II. 130 bis 135° C. III. 135 bis 145° C. IV. 145 bis 175° C.

Die Fraktionen I und II erstarrten zum Teile nach erfolgter Impfung und Kühlung und zeigten nach dem Absaugen unter Eis, Nachwaschen mit wenig verdünntem Alkohol und sofortigem Auftragen auf eine Tonplatte den Schmelzpunkt des Tetramethylorcins, welches bereits genau beschrieben wurde.

Die höchste Fraktion (IV) 145 bis 170° C. wurde neuerdings destilliert und schied die dabei erhaltene Partie 160 bis 170° C.

Digitized by Google

bei längerem Stehen schöne, nadelförmige Kristalle aus, die sich zusehends vermehrten. Rohschmelzpunkt 110° C. Die Substanz wurde nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Wasser auf eine Tonplatte gebracht, hierauf aus Benzol umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 118 bis 121° C. stieg und bei dieser Temperatur konstant blieb.

I. 0·2352 *g* Substanz (im Vakuum getrocknet) lieferte 0·6124 *g* Kohlensäure und 0·1730 *g* Wasser.
II. 0·1636 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2550 *g* Jodsilber.
III. 0·1857 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·2915 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{12}O_2$
	I.	II.	III.	
C	71·01	—	—	71·05
H	8·17	—	—	7·89
OCH_3	—	20·55	20·70	20·39

Es war somit ein Monoäther eines Methylorcins entstanden.

Behufs Identifizierung dieses Körpers wurde die entmethoxylierte Substanz in Äther aufgenommen, mit schwefeliger Säure behandelt und nach dem Waschen mit Wasser der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein Öl, welches sofort zu schönen nadelförmigen Kristallen erstarrte, die den Schmelzpunkt 158 bis 162° C. zeigten. Aus Benzol wiederholt umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 161 bis 163° und blieb konstant. Auch aus Wasser ließ sich dieser Körper umkrystallisieren und bildete daraus schöne, tetragonale Blättchen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus der Orcincarbonsäure erhaltenen β-Orcin zeigte keine Erniedrigung.

Durch dieses Ergebnis ist die beschriebene Verbindung eindeutig bestimmt und es kommt derselben folgende Konstitution zu:

CH_3
H H
HO OCH_3
CH_3

Digitized by Google

Die Fraktion III, welche keine Kristallisation zeigte, wurde auf verschiedene Art zu entmethylieren versucht. Diese Operationen haben noch zu keinem Resultate geführt, ebenso wie direkte Bromierungsversuche mit der noch nicht entmethylierten Substanz.

Systematische Versuche haben erwiesen, daß in dem alkaliunlöslichen Öle nach der Entfernung der kristallinischen Produkte mit steigendem Siedepunkte der Gehalt an Methoxyl abnimmt.

B. Das alkalilösliche Öl wurde nach Entfernung des direkt abgeschiedenen Körpers vom Schmelzpunkte 187 bis 192°, welcher früher besprochen wurde, einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterzogen und bei 17 *mm* in zwei Fraktionen getrennt:

I.	II.
145 bis 160°	160—180°

Der Teil II wurde wieder destilliert und die bei 160 bis 170° übergehende Fraktion (Druck 17 *mm*) mit wenig Benzol angerührt. Nach einiger Zeit zeigten sich Kristalle, welche beim Umrühren das Erstarren der ganzen Ölmenge bewirkten. Die kristallinische Masse wurde abgemischt, mit Benzol nachgewaschen und der Rohschmelzpunkt 140 bis 141° erhalten. Wiederholtes Umkristallisieren aus Benzol lieferte schließlich eine in langen, weißen Nadeln kristallisierende Substanz, welche konstant bei 145 bis 147° schmolz.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wies auf ein Dimethylorcin hin.

I. 0·2228 *g* Substanz gab 0·5802 *g* Kohlensäure und 0·1645 *g* Wasser.

II. 0·2203 *g* Substanz lieferte 0·5733 *g* Kohlensäure und 0·1550 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{12}O_2$
	I.	II.	
C	71·02	70·97	71·05
H	8·20	7·81	7·89

Die Methoxylbestimmung war negativ.

Digitized by Google

Es sei erwähnt, daß diese Substanz zweimal erhalten wurde und daß die physikalischen Konstanten und die Analysenzahlen sehr gut übereingestimmt haben.

Um die Molekulargröße des Körpers zu ermitteln, wurde eine Dampfdichte-Bestimmung nach Bleier-Kohn durchgeführt.

Als Heizflüssigkeit wurde Anilin verwendet. Es ging dabei die Vergasung des unter 17 *mm* Druck bei 160 bis 170° siedenden Körpers nur langsam vor sich. Für 12·2 *mg* Substanz betrug die Druckerhöhung 81 *mm* (Konstante für Anilin 1060).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_2$
Molekulargewicht..	159	152

Über die Konstitutionsformel dieses Dimethylorcins kann vorläufig nichts gesagt werden, da der zur Ermittlung etwaiger freier Hydroxylreste unternommene Acetylierungsversuch kein festes Produkt lieferte und nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen.

Jedenfalls wird es von großem Interesse sein, künftig festzustellen, welches der folgenden vier Isomeren vorliegt.

CH_3 / H, CH_3 / HO, OH / CH_3	CH_3 / H_3C, CH_3 / HO, OH / H	CH_3 / H, H / O, OH / $(CH_3)_2$	CH_3 / H, $(CH_3)_2$ / HO, O / H

Aus den angrenzenden Fraktionen des alkalilöslichen Öles wurde mittels Benzol neuerdings der Körper 145 bis 147° und nach vollständiger Entfernung dieses Dimethylorcins eine kristallisierte dritte Partie erhalten, welche durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem schon oben beschriebenen als β-Orcinmonomethyläther erkannt wurde.

Wir möchten hier nochmals betonen, daß die Menge der eben beschriebenen kristallinischen Produkte namentlich beim Orcin sehr zurücksteht gegen die der nicht kristallisierenden

Digitized by Google

Öle. Es soll nun unsere nächste Aufgabe sein, Methoden zur Reindarstellung und Aufklärung der anderen noch nicht bestimmbaren Reaktionsprodukte zu finden.

Diese Methoden wären schon deshalb von besonderer Bedeutung, weil die Versuche früherer Autoren,[1] sowie auch unsere eigenen direkten Beobachtungen gezeigt haben, daß bei der Kernmethylierung des Resorcins nur derartige, nicht kristallisierende, destillable und sehr schwer trennbare Öle entstehen.

Ohne nun zukünftigen Versuchen vorgreifen zu wollen, möchten wir zur Charakterisierung der obwaltenden Umstände doch schon jetzt einen Punkt hervorheben. Der Methoxylgehalt sämtlicher Fraktionen der beim Resorcin erhaltenen kaliunlöslichen Öle zeigt ganz deutlich, daß die Bildung echter Äther beim Resorcin vorherrschender ist als beim Orcin. Des weiteren möchten wir bemerken, daß beim Resorcin trotz wiederholter fraktionierter Destillation in der dem Tetramethylorcin (Pentamethylresorcin) im Siedepunkte entsprechenden Fraktion selbst beim Impfen und Abkühlen keine Kristalle erhalten wurden.

---

[1] Tiemann und Parisius; Ber. d. Deutsch. chem. Ges., XIII., p. 2362.

Digitized by Google

Untersuchungen über das Pinakolin aus dem Pinakon des Methyläthylketons

von

Berta Braun und **Hans Kittel.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1906.)

Glücksmann[1] und nach ihm Schindler,[2] erhielten durch Einwirkung von 90prozentiger Schwefelsäure auf Trimethyläthylidenmilchsäure einen Körper, der bei näherer Untersuchung als Isopropylmethylketon erkannt wurde, während — entsprechend der Aldehydbildung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf gewöhnliche Milchsäure — ein Aldehyd erwartet worden war.

Hofrat Professor Lieben veranlaßte uns, in der vorliegenden Arbeit zu untersuchen, ob homologe Milchsäuren bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein gleiches Verhalten zeigen oder ob der entsprechende Aldehyd zu gewinnen wäre. Zu diesem Zwecke wurde das Methyläthylketon zu Pinakon reduziert und dieses durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in das entsprechende Pinakolin übergeführt. Aus letzterem wurde durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung eine Ketonsäure $C_8H_{14}O_3$ hergestellt, die bei ihrer Reduktion mit Natriumamalgan eine Milchsäure von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$ ergab. Diese wurde dann der Behandlung mit 90prozentiger Schwefelsäure unterzogen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *12*, 356 (1891).

[2] Ibidem, *13*, 647 (1892).

Digitized by Google

Die im vorhergehenden kurz skizzierte Arbeit nahm folgenden Verlauf:

I. Reduktion des Methyl-Äthylketons.

a) Behufs Reduktion des zum Ausgangsmaterial genommenen Ketons wurden je 60 *g* desselben über eine Pottaschelösung, die sich in einem weithalsigen, mit Rückflußkühler verbundenen Kolben befand, geschichtet und dann das Natrium (zirka 20 *g* Na auf 60 *g* Keton) in erbsengroßen Stücken eingetragen. Nach vollständiger Oxydation des Natriums wurde die obere Schichte der Kolbenflüssigkeit abgehoben und fraktioniert.

Dabei wurde gefunden:

Zirka 40% secund. Butylalkohol,
8% Pinakon,
12% unverbrauchtes Keton,
40% eines Körpers, dessen Siedepunkt bei etwa 256° lag.

b) Wegen der geringen Ausbeute an Pinakon wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine andere Methode, das Keton zu reduzieren, angewendet. Letzteres wurde in der dreifachen Menge Äther gelöst und so über eine wässerige Lösung von Pottasche geschichtet. Jetzt wurde wieder Natrium (das zwei- bis dreifache der theoretischen Menge) wie vorher eingetragen. Die fraktionierte Destillation des Reaktionsgemisches ergab:

Zirka 65% Alkohol,
10 bis 12% Pinakon,
10% unverbrauchtes Keton,
12% des bei 256° siedenden Körpers.

Die Reduktion in ätherischer Lösung wurde anfangs unter Kühlung ausgeführt, indem die Kolben in kalte Wasserbäder gestellt wurden. Ein Versuch, statt des kalten Kühlwassers solches von einer Temperatur von 30 bis 40° anzuwenden, ergab eine bessere Ausbeute an Pinakon, weshalb bei der Reduktion der letzten Partien Ketons die Kolben in lauwarme Wasserbäder gestellt wurden.

Digitized by Google

c) Auch die Möglichkeit, durch elektrolytische Reduktion des Methyl-Äthylketons die Ausbeute an Pinakon zu erhöhen, wurde in Betracht gezogen, doch ergaben die diesbezüglich angestellten Versuche ein negatives Resultat.

II. Untersuchung des Reduktionsproduktes vom Siedepunkt 256°.

Dieser Körper ist bereits von Julian Schramm[1] bei der Reduktion des Methyl-Äthylketons erhalten worden. Da aber von dem genannten Forscher wegen unzureichender Menge weder eine genaue Elementaranalyse noch sonstige nähere Untersuchungen über die Natur dieses Produktes vorgenommen werden konnten, wurde ihm in dieser Arbeit ein näheres Augenmerk zugewendet.

Der Körper — eine ölige Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe — wurde zunächst durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt und dann analysiert.

1) Es ergaben 0·1525 *g* Substanz, 0·1550 *g* H_2O und 0·44655 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H........	11·11	11·29
C........	80·00	79·86

2) Es ergaben 0·18799 *g* Substanz 0·18985 *g* H_2O und 0·55075 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H	11·11	11·22
C........	80·00	79·90

Diese Zahlen beziehen sich auf einen Körper $C_{12}H_{20}O$, der analog der Phoronbildung aus Aceton erwartet werden durfte.

[1] Berl. Ber., *16*, 1581.

Digitized by Google

Das Molekulargewicht wurde durch eine Dampfdichtebestimmung, die wegen des hohen Siedepunktes der Substanz nach dem Verfahren von Bleier und Kohn im Vacuum ausgeführt wurde, bestimmt.

Die Konstante des Apparates bezogen auf Naphthalin als Heizflüssigkeit wurde gefunden zu 1060.

1) 0·0245 *g* Substanz brachten bei ihrer Vergasung einen Überdruck von 145 *mm* (Vaselinöl) hervor.

Nach $p:C = Q:M$ ist

$$M = \frac{Q.C}{p} = \frac{24 \cdot 5 \times 1060}{145} = 179 \cdot 1$$

Berechnet..... 180 Gefunden.... 179·1

2) 0·0265 *g* Substanz ergaben einen Überdruck von 157·5 *mm*.

$$M = \frac{26 \cdot 5 \times 1060}{157 \cdot 5} = 178 \cdot 3$$

Berechnet.... 180 Gefunden.... 178·3

Dadurch war der Beweis für die empirische Formel des Körpers $C_{12}H_{20}O$ erbracht. Um zu zeigen, daß derselbe eine dem gewöhnlichen Phoron homologe Verbindung sei, wurde er auf das Vorhandensein doppelter Bindungen untersucht und zu diesem Zwecke eine Bromaddition vorgenommen, die folgendes Resultat ergab:

Verwendet wurden für 0·30367 *g* Substanz, die in Tetrachlorkohlenstoff gelöst waren, 0·535 *g* Brom.

Daraus berechnet sich als Anzahl der addierten Bromatome 3·97, also sind zwei doppelte Bindungen im Molekül vorhanden.

Um endlich den Nachweis auf das Vorhandensein einer CO-Gruppe im Molekül zu erbringen, wurde das Oxim des Körpers dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 6 *g* Substanz mit 4·5 *g* durch Na_2CO_3 genau neutralisierten Hydroxylamin-

Digitized by Google

chlorhydrats versetzt und in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa dreistündigem Kochen wurde etwas NaOH hinzugefügt und dann weitere zwei Stunden erhitzt. Hierauf wurde die Flüssigkeit von einigen Flocken abfiltriert, mit viel Wasser versetzt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der so erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther abgedampft. Es blieb eine dickflüssige Substanz zurück, deren Siedepunkt bei etwa 260° lag. Die Analyse ergab für Stickstoff:

Auf 0·1697 *g* Substanz kamen 11·5 cm^3 N (bei 24° und 743 *mm* Barometerstand).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N........	7·18	7·42

Das Oxim konnte ebensowenig wie der Körper $C_{12}H_{20}O$ zum Erstarren gebracht werden.

Letzterer ist also analog dem gewöhnlichen Phoron aus drei Molekülen Methyl-Äthylketon unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden. Es könnte ihm auf Grund seiner Zusammensetzung, der zwei doppelten Bindungen und seines Ketoncharakters etwa nachstehende Strukturformel zugeschrieben werden:

$$\begin{array}{lllll}
CH_3-CO- & C_2H_3 & & & \\
 & \quad\| & & & \\
CH_3-C- & C_2H_3 & & & \\
 & & \| & & \\
 & & C-CH_3 & & \\
 & & | & & \\
 & & C_2H_5 & &
\end{array}$$

III. Überführung des Pinakons in Pinakolin.

In einer Arbeit von Selinsky und Krapiwin[1] über das Pinakon

[1] C. 1893, I. 383.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\rangle COH - COH \left\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

ist angegeben, daß dieser Körper in einer flüssigen und einer festen Modifikation auftrete. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde bei der Destillation des genannten Körpers unter gewöhnlichem Drucke die Wahrnehmung gemacht, daß nur ein Teil des zwischen 200 und 205° übergehenden Produktes erstarrte, während der andere größere Teil flüssig blieb. Da aber die Kristalle nach dem Trocknen im Vacuum wieder an die Luft gebracht, zu zerfließen begannen, lag die Vermutung nahe, daß die teilweise Verflüssigung des Pinakons infolge geringer Verunreinigung eingetreten sei. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die Destillation im Vacuum ausgeführt. Es gelang, das ganze Produkt bis auf einen kleinen Vorlauf zum Erstarren zu bringen. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Produktes lag gleich dem des zuerst auskristallisierten bei 49°. Dadurch erscheint also dargetan, daß der Körper

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\rangle COH - COH \left\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right.$$

in reinem Zustande nur in einer, und zwar in der festen Form auftritt.

Bei der Überführung des Pinakons in Pinakolin wurde nach den Angaben Herschmann's[1] vorgegangen und das gereinigte Pinakon mit Schwefelsäure behandelt. Nach mehrfachen Versuchen durch Änderung der Konzentration der Schwefelsäure die Ausbeute zu verbessern, wurde das Pinakon mit der drei- bis vierfachen Menge zehnprozentiger Schwefelsäure durch vier Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann abgehoben, bis zur neutralen Reaktion gewaschen, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert. Es wurden dabei entsprechend den Angaben Herschmann's drei Fraktionen gewonnen, ein Kohlenwasser-

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 233 (1893).

Digitized by Google

stoff zwischen 115° und 125° übergehend, ein zwischen 130° und 135° siedendes Produkt und endlich die Hauptmenge, die zwischen 148° und 154° überging.

Alle drei Destillate wurden analysiert, aber nur das letzte erwies sich dabei als ein reiner Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O$.

0·1460 *g* Substanz gaben nämlich 0·1630 *g* H_2O und 0·4020 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H........	12·50	12·40
C........	75·00	75·09

Über die beiden anderen Fraktionen siehe Herschmann, l. c.

IV. Oxydation des Pinakolins.

Um das gewonnene Pinakolin in die entsprechende Ketonsäure überzuführen, wurden je 20 *g* der Substanz mit 49·2 *g* Kaliumpermanganat und 20 *g* NaOH in der Weise oxydiert, daß das Permanganat und Ätznatron in zwei Liter Wasser gelöst und dann in dünnem Strahle zu dem in Wasser emulsierten Pinakolin hinzugefügt wurden. Bei dieser Reaktion wurde keine merkliche Temperaturerhöhung wahrgenommen. Die violette Färbung des Permanganats schlug rasch in Grün um und nach etwa dreistündigem Schütteln war die oberhalb des Braunsteins stehende Lösung vollständig entfärbt. Nachdem das Mangansuperoxyd sich vollständig abgesetzt hatte, wurde filtriert, mit heißem Wasser gewaschen und das Filtrat mit Schwefelsäure neutralisiert. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingeengt und hierauf mit Schwefelsäure übersäuert. Die dadurch in Freiheit gesetzten organischen Säuren wurden in Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Lösungsmittels einer Vacuumdestillation unterworfen. Bei einem Drucke von 12 *mm* Hg konnten dabei folgende Fraktionen gewonnen werden:

Digitized by Google

Bei 20° eine Säure in ziemlich beträchtlicher Menge, die schon durch den Geruch als Essigsäure erkennbar war. Es wurde ein Silbersalz dargestellt und analysiert.

0·1269 *g* des Salzes gaben 0·08195 *g* Ag.

Dies ergibt einen Silbergehalt von 64·58% Ag, während die auf essigsaures Silber bezogene Menge des Metalls sich zu 64·65% berechnet.

Eine bei 100° siedende Fraktion wurde in zu geringer Menge erhalten, um in der zur Analyse erforderlichen Reinheit dargestellt werden zu können.

Die höchste Fraktion (bei 110° übergehend) war eine unmittelbar nach der Destillation farblose Flüssigkeit, die aber allmählich eine braunrote Färbung annahm. Nach wiederholten Fraktionieren wurde ein Silbersalz dargestellt. Dabei ergaben:

0·1921 *g* des Salzes 0·0779 *g* Ag.

daraus wurde als Silbergehalt des Salzes gefunden 40·55% der auf eine Säure $C_8H_{14}O_3$ schließen läßt, deren Silbersalz 40·74% Ag enthält.

Das Salz kristallisiert in langen Nadeln. Die Verbrennung der freien Säure lieferte keine genauen Resultate. Dies ist vielleicht auf eine Verunreinigung, vielleicht auf die Zersetzlichkeit dieses Körpers im freien Zustande zurückzuführen, worauf auch die allmähliche Braunfärbung desselben hinweisen würde.

Es ergaben 0·2600 *g* Substanz 0·2023 *g* H_2O und 0·5701 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_{12}O_3$	$C_8H_{14}O_3$	
H.......	8·33	8·80	8·65
C.......	58·33	60·76	59·80

Herschmann und Lawrinowitsch haben auf Grund der Oxydationsprodukte des Pinakolins diesem die Struktur:

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CO - C_2H_5$$

zugewiesen. Durch Oxydation dieses Körpers ist die Entstehung zweier Säuren denkbar, nämlich:

I. $$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CO - CH_2 - COOH \text{ und}$$

II. $$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CO - COOH$$

Von diesen beiden Säuren tritt aber scheinbar nur die eine auf; denn das bei der Silbersalzbestimmung erhaltene Resultat entspricht dem Ag-Gehalte eines Satzes der Säure I.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_8H_{13}O_3$	$C_7H_{11}O_3$
Ag.......	40·55	40·74	43·01

Auch wenn ein Überschuß an Kaliumpermanganat (d. i. 5 statt 3 Atome 0 auf ein Molekül Pinakolin) angewendet wurde, ergab sich dieses Resultat.

Die freie Säure konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden, während die homologe Trimethylbrenztraubensäure von Glücksmann im festen Zustande erhalten wurde.

V. Reduktion der γ-Dimethyl-α-Äthyl-β-Ketonsäure.

Um von der erhaltenen Ketonsäure zur entsprechenden Oxysäure zu gelangen, wurde die neutralisierte Lösung der durch Oxydation des Pinakolins erhaltenen organischen Säuren nach dem Abfiltrieren vom Mangansuperoxyd zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wurde in sehr wenig Wasser

Digitized by Google

aufgenommen und mit vierprozentigem Natriumamalgam (zirka 212 *g* auf je 20 *g* Pinakolin) versetzt. Nach beendeter Reduktion wurde das Quecksilber entfernt, mit Schwefelsäure übersäuert und zur Entfernung der gefärbten Verunreinigungen kurze Zeit in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben nach Zusatz von etwas Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren schieden sich beim Erkalten der Lösung plättchenförmige Kristalle aus, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Um die in der Lösung noch vorhandenen organischen Säuren zu gewinnen, wurde eine Wasserdampfdestillation vorgenommen. Es gelang dadurch, die Oxysäure von den übrigen bei der Oxydation gebildeten Säuren zu trennen, indem erstere, gleichwie die ihr homologe Trimethylmilchsäure mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Die Oxysäure wurde aus ihrer wässerigen Lösung bis zur Erschöpfung mit Äther extrahiert. Sie kristallisierte aus diesem in Form kleiner Plättchen aus, die in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz bestimmt; er liegt bei 82°.

Die Analyse des Körpers, die dann vorgenommen wurde, ergab:

1) Auf 0·2337 *g* Substanz kamen 0·21521 *g* H_2O und 0·5154 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_{14}O_3$	$C_8H_{16}O_3$	
H........	9·59	10·00	10·23
C........	57·54	60·00	60·15

2) Auf 0·19995 *g* Substanz kamen 0·17955 *g* H_2O und 0·4388 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden
H	9·97
C........	59·85

Digitized by Google

Dem vorliegenden Körper kommt demnach die Formel $C_8H_{16}O_3$ zu.

Es wurden nun Salze dieser Säure dargestellt.

Das Silbersalz, ein weißes kristallinisches Pulver, gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0·27965 *g* Substanz hinterließen beim Glühen 0·11278 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_{13}O_3$	$C_8H_{15}O_3$	
Ag......	42·67	40·43	40·33

Das Kalziumsalz, ebenfalls eine weiße kristallinische Masse, wurde nach dem Umkristallisieren sorgfältig mit Filtrierpapier abgepreßt und dann auf seinen Gehalt an Kristallwasser untersucht:

0·25485 *g* Substanz erlitten durch mehrstündiges Erhitzen auf 150° einen Gewichtsverlust von 0·03405 *g*, das sind 13·36% des verwendeten Salzes, was drei Molekülen Kristallwasser (berechnet 13·11%) entspricht.

Die wasserfreie Substanz wurde analysiert; dabei gaben:

1) 0·1991 *g* Substanz beim Glühen 0·0312 *g* CaO.
2) 0·1560 *g* Substanz beim Glühen 0·0244 *g* CaO.

In 100 Teilen:

Berechnet für $C_8H_{15}O_3$ ca.	Gefunden	
	I	II
15·64	15·67	15·64

Gemäß diesen Analysen ist der behandelte Körper eine einbasische Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_3$.

Das Pinakolin

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C - CO - C_2H_5$$

Digitized by Google

hat demnach bei der Oxydation in alkalischer Permanganatlösung eine Ketonsäure der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C-CO-CH_2-COOH$$

und diese bei ihrer Reduktion eine Oxysäure von der Formel

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C-CHOH-CH_2-COOH$$

gegeben. Da aber die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen war, daß das Pinakolin nicht die obenstehende Formel, sondern folgende besitze:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ C_2H_5 \nearrow \end{matrix} C-CO-CH_3$$

mußten für die gewonnenen Säuren auch die isomeren Formeln:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C-CO-COOH$$

beziehungsweise:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ C_2H_5 \nearrow \end{matrix} C-CHOH-COOH$$

in Betracht gezogen werden. Um eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu treffen, wurden zunächst die bei der Oxydation des Pinakolins erhaltenen, später einer Reduktion unterworfenen Nebenprodukte, die ebenfalls sauren Charakter aufwiesen, untersucht. Zu diesem Zwecke mußten die bei der Wasserdampfdestillation übergegangenen Produkte mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen dieser Lösung und Abdampfen des Lösungsmittels durch Fraktionieren getrennt werden. Dabei ergaben sich zwei Fraktionen: die eine, bei 118°

Digitized by Google

aufgefangen, wurde zum Teil zu einem Silbersalz verarbeitet und dieses analysiert:

0·19035 *g* Substanz hinterließen beim Glühen 0·12295 *g* Ag.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CH_3COO\,Ag$	Gefunden
N..........	64·65	64·59

Diese Bestimmung bestätigt also die bereits von Herschmann[1] gefundene Tatsache, daß bei der Oxydation des Pinakolins Essigsäure als Spaltungsprodukt auftritt. (Sie wurde als solches im Verlauf dieser Arbeit auch bei der Herstellung der Ketonsäure bereits nachgewiesen.)

Eine zweite Fraktion wurde zwischen 185° und 190° aufgefangen. Aus dieser konnte ein Kalziumsalz dargestellt werden, dessen Analyse nachstehende Resultate lieferte:

0·2900 *g* Substanz verloren beim längeren Erhitzen auf 150° 0·0930 *g* ihres Gewichtes (32·07%), was auf einen Kristallwassergehalt von sieben Molekülen schließen läßt, die 31·82% des Gesamtgewichtes betragen würden.

Von dem wasserfreien Salz gaben 0·1926 *g* und 0·0403 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_7H_{13}O_2$	$C_6H_{11}O_2$	
CaO......	18·79	20·74	20·92

Dadurch ist die analysierte Säure charakterisiert als eine Diamethyläthylessigsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow C-COOH \\ CH_3 \nearrow \end{matrix}$$

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 233 (1893).

Digitized by Google

wie sie zu erwarten ist, wenn das Pinakolin die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow C - CO - C_2H_5 \\ CH_3 \nearrow \end{matrix}$$

besitzt.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Strukturformel wird im folgenden gebracht.

VI. Über die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf γ-Dimethyläthyl-β-Oxybuttersäure.

Der vorgesetzten Aufgabe gemäß sollte nun versucht werden, von der erhaltenen Oxysäure zu dem entsprechenden Aldehyd zu gelangen.

Es wurden deshalb zunächst 4 *g* Substanz mit überschüssiger konzentrierter Phosphorsäure und ungefähr 7 *g* Bleisuperoxyd versetzt, worauf in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Dabei zeigte sich eine schwache Gasentwicklung. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Statt der erwarteten neutralen wies aber das Destillat saure Eigenschaften auf. Wahrscheinlich waren infolge der Oxydationswirkung des Bleisuperoxyds saure Spaltungsprodukte entstanden.

Eine Trennung und Analyse dieser Körper konnte wegen zu geringer Mengenverhältnisse nicht vorgenommen werden.

Es wurden nun weitere 3 *g* Oxysäure mit der drei- bis vierfachen Menge 90prozentiger Schwefelsäure versetzt und unter Rückflußkühlung im Wasserbade auf einer Temperatur von ungefähr 50° gehalten. Dabei konnte die ziemlich lebhafte Entwicklung eines Gases beobachtet werden, das in Barytwasser geleitet keinen Niederschlag hervorbrachte.

Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde mit der 20fachen Menge Wassers versetzt und im Kohlensäurestrom destilliert. Unter den zuerst übergehenden Anteilen befand sich nun ein gelbliches, angenehm riechendes Öl von neutraler Reaktion. Es wurde sorgfältig gesammelt, getrocknet und dann

Digitized by Google

auf die allgemeinen Aldehydeigenschaften hin untersucht. Der Körper gab aber weder die Silberspiegelreaktion, noch rötete er durch schwefelige Säure entfärbte Fuchsinlösung; er zeigte demnach keinen Aldehydcharakter.

Zur Feststellung seiner Zusammensetzung wurde eine Analyse vorgenommen. Es gaben:

0·1306 *g* Substanz 0·1456 *g* H_2O und 0·3534 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet auf $C_7H_{14}O$	Gefunden
H........	12·28	12·39
C........	73·69	73·79

Wegen Mangels aller Aldehydeigenschaften kommen die Aldehyde:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C-CH_2-CHO \text{ und } \begin{matrix} C_2H_5 \searrow \\ CH_3 \rightarrow \\ C_2H_5 \nearrow \end{matrix} C-CHO$$

nicht in Betracht.

Dieser Körper könnte das isomere Keton:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > CH-CO-CH_3$$

vorstellen. Aber auch mit diesem ist er nicht identisch, da er in seinem Siedepunkte nicht mit demselben übereinstimmt. Er siedet nämlich zwischen 131 und 132° gleich einem Keton:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ C_2H_5 \rightarrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C-CO-CH_3,$$

das von Wischnegradsky[1] aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure dargestellt wurde und dessen Siedepunkt mit 131·5 bis 132·5° angegeben wird.

[1] A. 187, 103.

Digitized by Google

Mangel an Material war die Ursache, weshalb die Struktur dieses Körpers nicht noch durch weitere Untersuchungen klargelegt wurde.

Doch lassen sich wohl aus den gefundenen Tatsachen folgende Schlüsse ziehen:

1. Die dem aus Methyl-Äthylketon hergestellten Pinakolin von Lawrinowitsch und Herschmann zuerkannte Strukturformel wird dadurch bestätigt. Sie ist demnach:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C-CO-C_2H_5$$

2. Den neu aufgefundenen Säuren sind die Formeln:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C-CO-CH_2-COOH$$

d. i. γ-Dimethyläthylacetessigsäure oder 3·3 Dimethyl-Hexan (4) on 5. Säure, beziehungsweise:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C-CHOH-CH_2-COOH$$

d. i. γ-Dimethyläthyl-β-Oxybuttersäure zuzuschreiben.

3. Infolge der oydierenden Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die zuletzt genannte γ-Dimethyläthyl-β-Oxybuttersäure hat sich wahrscheinlich die Ketonsäure zurückgebildet, die dann unter Abspaltung von CO_2 ein Keton lieferte, entsprechend den Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{array}\right\rangle C-CHOH-CH_2-COOH+O=$$

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C-CO-CH_2-COOH+H_2O$$

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C-CO-CH_2-COOH=CO_2\ +$$

$$+\ \left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle C-CO-CH_3$$

Statt in vorstehender Weise ließe sich die Bildung des Ketons

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle C\cdot CO\cdot CH_3$$

aus der Säure

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle C\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH$$

unter dem Einfluß starker Schwefelsäure vielleicht auch so erklären, daß Ameisensäure, die in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt, abgespalten wird, während vorübergehend ein α-Glycol entsteht, das alsbald sich in das Keton umsetzt:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle C\cdot CHOH\cdot CH_2\cdot COOH+H_2O=$$

$$=\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle C\cdot CHOH\cdot CH_2OH+HCOOH$$

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle C\cdot CHOH\cdot CH_2OH = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\rangle C\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O$$

Zum Schlusse gestatten wir uns, unserem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Lieben sowie Herrn Professor Dr. Pomeranz für die vielen fördernden Ratschläge, die sie uns bei der Arbeit erteilten, unseren besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Lysin

von

Leo Szydlowski.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Über Aufforderung des Herrn Prof. Skraup habe ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Lysin untersucht.

Es war zu erwarten, daß aus Lysin, als einer α-ε-Diamino-*n*-Capronsäure, bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf dasselbe eine Dioxycapronsäure entstehen würde, entsprechend der allgemeinen Methode zur Darstellung der Dioxysäuren aus Aminosäuren. Und da das verwendete Lysin ein aktives, aus Kaseïn in üblicher Weise gewonnenes Produkt war, so war ferner anzunehmen, daß auch die daraus erhaltene Dioxysäure optisch aktiv sein würde. Eine solche zu erhalten war auch der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit. Als Ausgangsmaterial wurde Lysinpikrat genommen, aus demselben das Chlorhydrat dargestellt und durch die Behandlung einer wässerigen Lösung des letzteren mit Silbernitrit eine Dioxysäure darzustellen versucht. Da hiebei schlechte Ausbeuten eintraten, so wurde das Chlorhydrat des Lysins mittels Silbersulfat in das Sulfat übergeführt und dieses mit Baryumnitrit umgesetzt.

Wie aber die folgenden Versuche gezeigt haben, geht der Vorgang auch hier nur zum Teil in der beabsichtigten Richtung vor sich. Die Dioxysäure bildet sich nur in geringer Quantität, sie konnte auch nicht rein dargestellt werden und wurde nur in Form ihres Calciumsalzes analysiert, welches auch nicht ganz frei von Calciumnitrat war. Dagegen ist es gelungen,

Digitized by Google

einen anderen Körper zu isolieren, der nach den Analysen und der Entstehungsweise mit aller Sicherheit als eine Aminooxycapronsäure anzusprechen ist.

Außer den vorerwähnten Verbindungen wurde noch eine dritte gefunden, die der Analyse zufolge auch eine Aminooxycapronsäure sein könnte, jedoch alkalische Reaktion besitzt und einen tieferen Schmelzpunkt, als die zuerst erwähnte Aminooxysäure. Die Natur dieses Körpers konnte, da dieser nur in geringer Quantität gewonnen wurde, nicht näher untersucht werden.

Weiter ist noch hervorzuheben, daß nach den Ergebnissen der durchgeführten Versuche die Zersetzung des Lysinsulfats mit Baryumnitrit nahezu vollständig ist.

E. Fischer und F. Tiemann [1] sowohl wie C. Neuberg [2] haben eine Aminooxycapronsäure beschrieben, die aus der Glukosaminsäure durch Reduktion entsteht.

Fischer und Tiemann gaben den Schmelzpunkt mit 220 bis 230°, Neuberg und Wolff mit 190 bis 200° an; der meiner Substanz liegt bei 200 bis 201°.

Sollte Identität bestehen, so wäre, da nach Fischer die erwähnte Säure eine α-Aminoverbindung ist, festgestellt, daß die ε-CH_2-Gruppe des Lysins leichter angegriffen wird wie die in der α-Stellung.

Die Untersuchung des Drehungsvermögens der beschriebenen Körper konnte wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden. Dieselbe durchzuführen, wie auch eine eingehendere chemische Untersuchung der Körper mir vorbehaltend, teile ich im folgenden die gewonnenen Resultate mit.

Darstellung des Lysins.

Das Lysin habe ich nach einem von Prof. Skraup mir mitgeteilten Verfahren aus Kaseïn dargestellt, welches den Vorteil bietet, daß man ohne weitere Rücksicht auf die anderen Nebenbasen, das Lysin aus dem Phosphorwolframsäureniederschlag im Wege des Pikrates darstellen kann.

[1] E. Fischer und F. Tiemann, Ber. der Deutschen chem. Ges., *27*, I., p. 144 (1894).

[2] C. Neuberg, *35*, IV., p. 4015 (1902).

Digitized by Google

Verwendet wurden Phosphorwolframate, welche aus 1·5 *kg* Kaseïn nach erfolgter Hydrolyse, Esterifikation und Entfernung der Ester durch Ausschütteln mit Ätheralkohol seinerzeit von Prof. Skraup erhalten worden waren. Sie wurden in üblicher Weise auf die freien Diaminoverbindungen verarbeitet.

Letztere wurden in eben der doppelten Menge Wasser gelöst und auf ein Teil des in Lösung befindlichen Syrups 0·3 Teile Pikrinsäure eingetragen, die in der Wärme sich leicht auflöst, beim Stehen in der Kälte fällt dann das rohe Pikrat gut kristallisiert aus, dessen Menge meist etwas größer ist als das der zugefügten Pikrinsäure. Wird mehr Pikrinsäure zugefügt, so ist die Ausfällung erheblicher, aber mit viel Harz verunreinigt.

Das Pikrat wurde mehrmals aus heißem Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute 50 *g* aus den 1·3 *kg* Kaseïn.

Für die Elementaranalyse wurde eine Probe des Präparates noch zweimal umkristallisiert und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0·2014 *g* Substanz gaben 0·2780 *g* CO_2 und 0·0812 *g* H_2O.
II. 0·1538 *g* Substanz gaben 0·2185 *g* CO_2 und 0·0625 *g* H_2O.
III. 0·1966 *g* Substanz gaben 33·5 *cm*³ N bei 24·5° C. und 728 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_9N_5$	Gefunden		
		I	II	III
C	38·36	38·14	38·74	—
H	4·57	4·52	4·55	—
N	18·70	—	—	18·78

Darstellung des Chlorhydrats.

Bei der Darstellung desselben wurde im wesentlichen nach den Angaben von E. Fischer[1] vorgegangen, und zwar

[1] E. Fischer und F. Weigert, Ber. der Deutschen chem. Ges., *35*, III. (1902).

Digitized by Google

wurde das Lysinpikrat kochend heiß mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt, das Filtrat ausgeäthert (5- bis 6mal), am Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und schließlich im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eindunsten gelassen. Jedoch wurde beobachtet, daß bei der Anwendung der berechneten Menge der Salzsäure, beziehungsweise eines geringen Überschusses derselben bessere Ausbeute zu erhalten sind, als bei einem großen Überschusse [1] von Salzsäure, wie es in der obigen Arbeit von E. Fischer vorgeschrieben ist.

Der abgesaugte Chlorhydrat wurde mit Alkohol, beziehungsweise mit Äther-Alkohol (1 : 1) nachgewaschen. Das Auswaschen mit Wasser ist in dem Falle unmöglich, infolge außerordentlich großer Löslichkeit der Substanz in Wasser. Das Chlorhydrat wurde schließlich im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und aufbewahrt. An der Luft bei längerem Stehen zerfließt die Substanz.

Ausbeute aus 46·0 *g* Pikrat zirka 15·2 *g* Chlorhydrat (56·6%), Schmelzpunkt 192 bis 193°.

Bestimmung des Drehungsvermögens des Lysinchlorhydrats.

1. 0·4914 *g* Substanz wurden in 17·0489 *g* H_2O (17·06 *cm*³) gelöst. Konzentration der Lösung war 2·88.

$d = 1 \cdot 0090$, $t = 21 \cdot 0°$, bei 10 *cm* Länge der Schicht war $\alpha = +0 \cdot 450$. Daraus $[\alpha]_D = +15 \cdot 5$.[2]

2. Indem bei der Darstellung des Chlorhydrats nur etwa 56% der Theorie erhalten wurden, so war es wünschenswert, zu bestimmen, welches Drehungsvermögen eine durch Salzsäure zersetzte Pikratlösung zeigen würde, d. h. eine Lösung, in welcher die ganze Menge des aus Lysinpikrat zu erhaltenden Chlorhydrats enthalten war. Es wäre nämlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der fehlende Teil des Chlorhydrats

[1] In der obigen Arbeit angegeben: 5 *g* Pikrat in 75 *cm*³ Wasser kochend, heiß zu lösen und mit 12·5 *cm*³ konzentrierter Salzsäure zersetzen, nach der Berechnung dagegen wären in dem Falle nur zirka 2·3 *cm*³ einer 36prozentigen Säure notwendig.

[2] $[\alpha_D]$ in 1 bis 4prozentiger Lösung: +14·5—15·5. F. P. des Chlorhydrates 193°. Aus Beilstein: Ergänzungsband, III., p. 666.


Digitized by Google

(zirka 44 %) andere optische Eigenschaften hätte als derjenige, welcher kristallinisch erhalten wurde. In der Tat aber wurde, wie die folgende Bestimmung zeigt, gefunden, daß das Drehungsvermögen das gleiche war.

1·4152 *g* Pikrat, entsprechend 0·8262 *g* Chlorhydrat, wurden in 21·13 cm^3 H_2O gelöst und mit 7·56 cm^3 einer normalen Salzsäure (von Merck) kochend zersetzt, durch trockenes Filter filtriert und ausgeäthert. Konzentration 2·88. $d = 1·0107$, $t = 17·2°$, bei 10 cm^3 Länge der Schicht war $a = +0·455$. Daraus $[\alpha]_D = +15·6$.

Darstellung der Dioxy- und Aminooxysäure.

Die wässerigen Lösungen des Sulfats, beziehungsweise Chlorhydrats wurden unter Eiskühlung und Anwendung eines Turbinenrührers tropfenweise mit Baryumnitritlösung, respektive mit fein zerriebenem Silbernitrit allmählich versetzt.[1] Nach dem Zusatz des gesamten Nitrits wurde die Lösung samt dem Niederschlage ($BaSO_4$, respektive AgCl) unter fortgesetztem Rühren erwärmt und schließlich auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der (übrigens schwachen) Gasentwicklung erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Filtrate überschüssiges Metall mit geringem Überschusse der Schwefelsäure, respektive Salzsäure ausgefällt, wobei die eventuell entstandenen Salze der Dioxy- und Aminooxysäure zersetzt wurden, wieder filtriert und die Lösung mehrmals (10- bis 12mal) mit Äther geschüttelt, um dadurch die Dioxysäure zu trennen. Bei Anwendung des Baryumnitrits und der Schwefelsäure wurde sodann in der wässerigen Lösung der Überschuß an Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt und überschüssiges $Ba(OH)_2$ mit Kohlensäure entfernt und filtriert. Bei Anwendung des Silbernitrits wurde das in Lösung gegangene Silber quantitativ mit Salzsäure ausgefällt. Die wässerigen Lösungen wurden schließlich auf dem Wasserbade zur Hälfte eingedampft und dann im Exsikkator im Vakuum eindunsten gelassen. Die weitere Verarbeitung sowohl der ätherischen Auszüge, wie auch der wässerigen Lösungen ist bei jedem Versuche besonders beschrieben.

[1] Die Anordnung des Versuches war ähnlich derjenigen zur Darstellung des Chinons in Gattermann's »Praxis des org. Chemikers«, IV. Aufl., p. 227.



Versuch I.

10 *g* Chlorhydrat wurde in das Sulfat übergeführt und mit 25 *g* Baryumnitrit, gelöst in 150 cm^3 Wasser, behandelt (berechnet wäre für 1 Molekül Sulfat 10·5 *g* Nitrit).

1. Aus dem ätherischen Auszuge wurde zirka 1·0 *g* Rückstand erhalten. Derselbe zeigte eine deutliche Salpetersäurereaktion, die auch nach längerem (2 bis 3 Wochen) Stehen im Vakuum über festem Ätzkali bestehen blieb, aber bedeutend schwächer wurde. Schließlich wurde zur Darstellung des Calciumsalzes die Substanz mit überschüssigem chlorfreien Kalk behandelt und nach der Entfernung des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure, die Lösung des Calciumsalzes im Vakuum verdunsten gelassen. Das Salz wurde dann noch mit kaltem Alkohol nachgewaschen, um das Calciumnitrat zu entfernen, was aber nicht vollständig gelang. Erhalten wurden zirka 0·2 *g*.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·1925 *g* Substanz gaben 0·2962 *g* CO_2 und 0·0998 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $Ca(C_6H_{11}O_4)_2$	Gefunden
C..........	43·07	41·96
H..........	6·65	5·69

Die Darstellung des Kupfersalzes wie auch des Silbersalzes gelang nicht, weil mit Kupferacetat keine Fällung entstand und die Fällung mit Silbernitrat sich rasch am Licht zersetzte. Die Fällungen wurden in einer Lösung des Baryumsalzes der Dioxysäure angestellt, welche in analoger Weise wie diejenige des Calciumsalzes dargestellt wurde.

2. Aus der wässerigen Lösung wurden zirka **5·0** *g* Rückstand erhalten. Derselbe gab eine deutliche Stickstoffreaktion, mit Phosphorwolframsäure wurde eine Fällung erhalten, was auf Anwesenheit von unzersetztem Lysin deutete. Infolgedessen wurde die Lösung mit Phosphorwolframsäure ausgefällt. Das Phosphorwolframat wurde abgesaugt, getrocknet. Es wog 2·7 *g*.

Digitized by Google

Aus dem Filtrate wurde die überschüssige Phosphorwolframsäure mit Baryumhydroxyd entfernt, Ätzbaryt mit Kohlensäure ausgefällt, filtriert und die Lösung eingedampft.

Der Rückstand wog **3·7** *g*.

Derselbe wurde in heißem (96prozentigen) Alkohol aufgenommen, vom gelbbraunen Rückstande abfiltriert und im Vakuum erkalten gelassen. Am nächsten Tage wurde eine reichliche Abscheidung von winzigen weißen Kugeln beobachtet, die abgesaugt und noch einmal aus heißem Alkohol umkristallisiert wurden. Diese zeigten eine alkalische Reaktion.

Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und zur Lösung ungefähr das Dreifache an Alkohol zugesetzt. Dabei schied sich eine weiße amorphe Substanz ab. Dieselbe war neutral und hatte einen Schmelzpunkt von 197 bis 198°. Die Substanz wurde nochmals aus Wasser durch Eindunstenlassen im Vakuum abgeschieden und dabei wurde eine sehr deutliche Kristallisation in Nadeln beobachtet. Letztere wurden mit Alkohol angerührt und abgesaugt. **F. P. 200 bis 201°.** Ausbeute **0·35** *g*.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0·1788 *g* Substanz gaben 0·3192 *g* CO_2 und 0·1414 *g* H_2O.
II. 0·1211 *g* Substanz gaben bei 19·4° und 740·0 *mm* 10·5 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_{13}O_3N$	Gefunden I	Gefunden II
C	48·92	48·68	—
H	8·92	8·86	—
N	9·54	—	9·88

Der Analyse zufolge ist der Körper eine Aminooxycapronsäure.

Die alkoholischwässerige Lösung wurde im Vakuum vollständig verdunstet, wobei sich außer einer amorphen gelblichen Substanz, die am Rande der Schale sich abgeschieden hatte, am Boden eine Schichte von einheitlich aussehenden, zitronengelben Kristallen zeigte. Diese wurden vorsichtig von der Substanz am Rande getrennt und aus zirka 50% Alkohol im

Digitized by Google

Vakuum auskristallisiert. F. P. 176 bis 178°. Reaktion alkalisch. Ausbeute 0·15 *g*. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·0560 *g* Substanz lieferten 0·0988 *g* CO_2 und 0·0456 *g* H_2O.
II. 0·0703 *g* Substanz lieferten bei 19·0° und 728 *mm* 6·0 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I	II
C	48·12	—
H	9·13	—
N	—	9·57

Nach der Analyse zu schließen könnte der Körper ebenfalls eine Aminooxysäure sein. Damit steht aber nicht ganz im Einklange die alkalische Reaktion des Körpers, die keinesfalls von den Verunreinigungen stammt.

Versuch II.

3 *g* Chlorhydrat wie früher in Sulfat übergeführt und mit 4 *g* Baryumnitrit, in 50 cm^3 Wasser gelöst, behandelt (berechnet für 1 Molekül — zirka 3·11 *g* Nitrit).

1. Aus dem ätherischen Auszuge wurde ein Rückstand von 0·02 *g* erhalten, der weder Baryum, noch Schwefelsäure, auch keine Salpetersäure und keinen Stickstoff enthielt. Mit Phosphorwolframsäure entstand ebenfalls keine Fällung. Daraus läßt sich mit Wahrscheinlichkeit annehmen, daß der Rückstand reine Dioxysäure war, dieselbe kristallisierte aber nicht.

2. Die wässerige Lösung wurde in derselben Weise, wie bei dem ersten Versuche verarbeitet und es wurde auch eine ähnliche Substanz in geringer Menge erhalten, die aber nicht untersucht wurde.

Das unzersetzte Lysin lieferte 2·2 *g* Phosphorwolframat, was etwa 0·22 *g* organischer Substanz entspricht.

Versuch III.

0·96 *g* Chlorhydrat wurden mit 1·37 *g* Silbernitrit behandelt (berechnet 1·35 *g* Nitrit).

Der ätherische Auszug hinterließ einen spurenweisen Rückstand.

Digitized by Google

Das unzersetzte Lysin lieferte 1·8 *g* Phosphorwolframat, was etwa 0·18 *g* organischer Substanz entspricht.

Die wässerige Lösung, wie früher verarbeitet, lieferte eine ähnliche Substanz in geringer Quantität (0·17 *g*).

Versuch IV.

1 *g* Chlorhydrat wurde mit 7·0 *g* Silbernitrit behandelt (berechnet für 2 Moleküle Nitrit 1·4 *g*).

Der ätherische Auszug hinterließ 0·1 *g* Rückstand, der salpetersäurehältig war.

Einfachere Methode zur Darstellung der Dioxy- und Aminooxysäuren.

Auf Grund der Ergebnisse der beschriebenen Versuche läßt sich die Darstellung der Säuren aus Lysinpikrat wohl folgenderweise vereinfachen:

1. Da das Drehungsvermögen einer mit Salzsäure zersetzten und vollständig ausgeätherten Lysinpikratlösung gleich ist demjenigen einer Lösung des kristallisierten Chlorhydrates, dieselbe Konzentration der Lösungen vorausgesetzt, so kann die Darstellung des kristallisierten Chlorhydrats, beziehungsweise Sulfats, was mit großem Verlust an Substanz verbunden ist, unterlassen werden und die mit Schwefelsäure zersetzte und ausgeätherte Pikratlösung direkt mit Baryumnitrit behandelt werden.

2. Da nach dem Versuche I bei Anwendung von 25 *g* Baryumnitrit auf 11 *g* Sulfat erhalten aus 10 *g* Chlorhydrat) nur 2·7 *g* Phosphorwolframat erhalten wurden, was etwa 0·2 bis 0·3 *g* unzersetzter organischer Substanz entspricht, so ist die Annahme begründet, daß bei fortgesetzter Einwirkung des Nitrits auch dieser Rest des Lysins zersetzt wurde und auf diese Weise die umständliche Ausfällung mit Phosphorwolframsäure unterbleiben könnte.

Folglich lautet jetzt die Methode der Darstellung folgendermaßen: Lysinpikrat wird in möglichst wenig [1] heißem Wasser

[1] Pikrat löst sich bei 21 bis 22° in 180 bis 190 Teilen Wasser (Lawrow), bei 100° in etwa 10 Teilen.


Digitized by Google

gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im geringen Überschuß kochend zersetzt, nach dem Erkalten die abgeschiedene Pikrinsäure abgesaugt und dann so lange ausgeäthert, bis der Äther keinen Rückstand mehr hinterläßt (wozu etwa zehn Ausschüttlungen notwendig sind), dann mit Baryumnitrit in beschriebener Weise behandelt, und zwar auf je 10 *g* Sulfat mindestens 25 *g* Nitrit, und am Wasserbade das Ganze erwärmt. Jetzt wird eine kleine Probe herausgenommen, in derselben überschüssiges Baryumnitrit mit Natriumcarbonat ausgefällt, filtriert und mit Phosphorwolframsäure geprüft. Entsteht dabei eine weiße Fällung, so ist die Behandlung mit Baryumnitrit zu wiederholen (mit z. B. 5 *g* Nitrit) und nach der Beendigung derselben und wiederholtem Erwärmen am Wasserbade, die Probe mit Phosphorwolframsäure in oben beschriebener Weise zu wiederholen. Entsteht jetzt kein oder nur sehr geringer Niederschlag, welcher eventuell zu vernachlässigen wäre, so ist die Zersetzung beendigt, und die wässerige Lösung kann jetzt nach dem Ausäthern verdampft und in früher beschriebener Weise weiter verarbeitet werden.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. VII. HEFT.

JAHRGANG 1906. — JULI.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1906.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 7. Heftes, Juli 1906, des CXV. Bandes, Abteilung II b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 6 K 60 h — 6 M 60 pf.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. VII. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über das Vorkommen von Isoleucin im Kasein

von

R. Weitzenböck.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Die aus den Proteinen durch die Hydrolyse erhaltenen primären Bestandteile machen in der Regel in Summa viel weniger aus als hundert Prozent des hydrolysierten Proteins. Gewiß ist daran die Unvollkommenheit der gegenwärtigen Methoden die Hauptursache, möglicherweise aber auch der Umstand, daß primäre Spaltungsprodukte bisher übersehen worden sind.

Letztere Vermutung hat unter anderem Veranlassung gegeben, bei einer in größerem Maßstabe (3 Kilogramm) mit dem Kasein vorgenommenen Hydrolyse die Fällung mit Phosphorwolframsäure fraktionell vorzunehmen, damit die einzelnen Fällungen genauer untersucht werden können.

Ich habe die zu allererst entstehende Fällung untersucht. Es gelang nicht, aus ihr einen bisher nicht bekannten Stoff zu isolieren, es wurde in derselben haupsächlich Leucin, möglicherweise Phenylalanin und neben diesen eine Verbindung erhalten, die ihren Eigenschaften nach das von F. Ehrlich[1] in der Melasse entdeckte Isoleucin ist. Ehrlich selber hat schon kurz bemerkt, daß das Isoleucin im Kasein vorhanden ist, nähere Angaben aber nicht gemacht.

Es sei aber bemerkt, daß trotz einer ziemlich umfänglichen Fraktionierung die vollkommene Reindarstellung nicht gelungen ist und aus den Analysen hervorgeht, daß eine hartnäckige Verunreinigung, möglicherweise eine Aminovaleriansäure

---

[1] Berl. Ber., *37*, 1809 (1904).

Digitized by Google

anhaftet, deren Kupferalz ebenso in Methylalkohol löslich ist wie das des Isoleucins.

Histonbasen sind in der untersuchten ersten Phosphorwolframsäurefällung in sehr geringer Menge enthalten; sie dürften also hauptsächlich in den späteren Fällungen auftreten.

Das Isoleucin findet sich neben Leucin in flüchtigen alkalischen Anteilen, die erhalten werden, wenn das Phosphorwolframat mit zur Neutralisation unzureichenden Anteilen von Ätzkali sukzessive vermischt im Wasserdampfstrom destilliert wird. Wenn diese Basen mit Salzsäure übersättigt, eingedampft und nach Zusatz von Ätzbaryt neuerdings destilliert werden, so geht jetzt nur mehr wenig übrig und der Rückstand enthält nun die beiden Leucine.

Dieses erklärt sich dadurch, daß nach der Hydrolyse des Kaseins und der Esterifikation die Ester der Aminosäuren nicht nach dem Fischer'schen Verfahren in freiem Zustande mit Äther entfernt worden sind, sondern, wie es Skraup seinerzeit beim Kasein beschrieben hat, als Salzsäureverbindungen mit Ätheralkohol ausgeschüttelt wurden. Diese Ausschüttelung ist eine unvollkommene und die in wässeriger Lösung verbleibenden Ester fallen mit Phosphorwolframsäure aus. Bei vorsichtigem Zusatz von Ätzkali werden sie in Freiheit gesetzt, zum Teil von Wasserdampf mitgeführt und erst beim längeren Erwärmen mit Salzsäure zu den freien Aminoverbindungen verseift.

Das Phosphorwolframat, aus 3 *kg* Kasein 4·5 *kg*, wurde in folgender Weise verarbeitet.

Je 300 *g* Phosphorwolframat wurden mit 60 cm^3 Alkohol erwärmt, einige Kubikzentimeter Wasser zugefügt, bis so gut wie alles in Lösung gegangen war, 50 cm^3 36 prozentige alkoholische Kalilauge zugefügt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagierte. Der Rückstand in dem Destillationsgefäß reagierte dann auch nicht alkalisch; in der Weise wurden nach und nach 4 mal 50 cm^3 alkoholische Kalilauge zugesetzt; erst nach der letzten Destillation reagierte das nicht überdestillierte stark alkalisch.

Bei der Destillation gingen zunächst Öltropfen über, die sich jedoch in der nachfolgenden Wassermenge bald lösten und stark alkalisch reagierten. Die Destillation wurde jedesmal fort-

Digitized by Google

gesetzt, bis die alkalische Reaktion des Destillats verschwand und eine Probe, mit Salzsäure eingedampft, nur mehr einen ganz geringen Rückstand ergab.

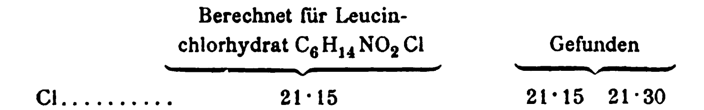
Das gesamte Destillat wurde nach dem Übersättigen mit Salzsäure zur Trockene verdampft, mit Alkohol von etwas Chlorammonium befreit und unter portionenweisem Ätzbarytzusatz nochmals mit Wasserdampf destilliert.

Hiebei zeigte sich nun, daß weitaus der größte Teil nun nicht mehr mit Wasserdampf flüchtig war. Es wurde demnach, als nichts mehr überdestillierte, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das Filtrat vom Baryumsulfat zur Kristallisation verdampft. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus wenig Wasser unter Salzsäurezusatz ergab sich eine Kristallisation vom Schmelzpunkte 203 bis 206°, deren Analysenzahlen für Leucinchlorhydrat stimmen.

Zur Analyse kamen Präparate zweier gesonderter Darstellungen:

0·1533 *g* Substanz gaben 0·1311 *g* Ag Cl.
0·1488 *g* Substanz gaben 0·1282 *g* Ag Cl.

In 100 Teilen:



	Berechnet für Leucinchlorhydrat $C_6H_{14}NO_2Cl$	Gefunden	
Cl..........	21·15	21·15	21·30

In der beschriebenen Art wurde das ganze übrige Phosphorwolframat (4 *kg*) verbreitet.

Das salzsaure Leucin wurde in der Wärme mit der berechneten Menge Silberoxyd entchlort und durch Kochen mit gefälltem Kupferoxyd in das Kupfersalz verwandelt. Ein großer Teil dieses fiel sofort nach dem Filtrieren aus. Durch fraktionelles Eindampfen wurden weitere Anteile erhalten, deren Löslichkeit im Wasser immer mehr zunahm. Das zuerst auskristallisierte Kupfersalz von lichtvioletter Farbe gab nach Zersetzung mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff reines gewöhnliches Leucinchlorhydrat:

0·1614 *g* Substanz gaben 0·1386 *g* AgCl.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl..........	21·15	21·23

0·1860 *g* Substanz in 10·8825 *g* 22prozentiger HCl ($v = 10 cm^3$) gaben im Dezimeterrohr $\alpha = +0 \cdot 335°$,

$(\alpha)_D$ gefunden in 22prozentiger HCl $(\alpha)_D = +18 \cdot 01°$, Schulze in 24prozentiger HCl $(\alpha)_D = +18 \cdot 09°$.

Die aus der Mutterlauge erhaltenen Kupfersalze, die sich schon durch die dunkelblaue Farbe von den früheren unterschieden, wurden nach dem Vorgang von Ehrlich mit Methylalkohol ausgezogen, in dem das Kupfersalz des gewöhnlichen Leucins unlöslich ist. Bis auf einen geringen Rest löste sich alles im Methylalkohol.

Die methylalkoholischen Auszüge wurden abgedampft und die einzelnen Anschüsse mehrfach aus Weingeist umkristallisiert. Die Analysen der verschiedenen Fraktionen ergaben jedoch, daß kein einheitlicher Körper zu erhalten war, denn sowohl Kupfersalz wie auch die durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene freie Säure gaben Werte, die zwischen Leucin und Aminovaleriansäure fallen:

Die Analysen 1, 4 und 5 sind mit den in Alkohol schwerlöslichen, 2, 3 und 6 mit den leichtestlöslichen, 7 mit einer Mittelfraktion ausgeführt.

Kupfersalze bei 105° getrocknet:

1. 9·2446 *g* gaben 0·0611 *g* CuO.
2. 0·1938 *g* gaben 0·0463 *g* CuO.
3. 0·1613 *g* gaben 0·0392 *g* CuO.
4. 0·2477 *g* gaben 0·0621 *g* CuO.
5. 0·1740 *g* gaben 0·2769 *g* CO_2 und 0·1347 *g* H_2O.
6. 0·1760 *g* gaben 0·2780 *g* CO_2 und 0·1147 *g* H_2O.
7. 0·1712 *g* gaben 0·2730 *g* CO_2 und 0·1166 *g* H_2O.
8. 0·2270 *g* gaben 16·1 cm^3 N, $b = 728$, $t = 17 \cdot 5°$.

In 100 Teilen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu	19·96	19·09	19·42	20·03	—	—	—	—
C	—	—	—	—	43·40	43·08	43·49	—
H	—	—	—	—	8·66	7·29	7·62	—
N	—	—	—	—	—	—	—	9·14

Digitized by Google

	Berechnet für		
	Isoleucinkupfer $C_{12}H_{24}N_2O_4Cu$	Mittel	Aminovalerians. Cu $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu$
Cu	19·64	19·62	21·51
C	44·46	42·49	40·60
H	7·47	7·86	6·60
N	8·67	9·14	9·47

0·1576 *g* freie Säure gaben 0·3138 *g* CO_2 und 0·1442 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für Leucin $C_6H_{13}NO_2$	Berechnet für Aminovalerians. $C_5H_{11}NO_2$
C	54·30	54·96	51·29
H	10·24	10·69	9·40

Hingegen ergab die Bestimmung des Drehungsvermögens in Salzsäure von 22 % einen Wert, der mit dem von Ehrlich für Isoleucin gefundenen nahe übereinstimmt: 0·1861 *g* Substanz, in 10·8944 *g* 22prozentiger HCl zu 10 cm^3 gelöst, gaben im Dezimeterrohr

$$\alpha = +0{\cdot}713°$$

$$(\alpha)_D = +38{\cdot}3°$$

$$(\alpha)_D = +36{\cdot}3°$$ Ehrlich für Isoleucin in 20 % HCl.

Bei der früher erwähnten Destillation mit Wasserdampf blieb in der Blase eine dunkle Flüssigkeit mit einem weißgrauen Bodensatz, der zum allergrößten Teil aus Kaliumphosphorwolframat besteht.

Die überstehende Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei die Farbe in Hellgrün[1] umschlug und ein gelblichbraunes Phosphorwolframat ausfiel. Dieses wurde sorgfältig ausgewaschen, in der gewöhnlichen Weise mit Baryt zersetzt und mit CO_2 vom Baryt befreit. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein brauner Sirup im Gewicht von 100 *g*. Mit einem Teile wurde die Bestimmung der Histonbasen nach Kossel-Kutscher vorgenommen. Nach den erhaltenen Zahlen enthält

[1] Die Flüssigkeit enthielt Kupfer, welches von den bei der Esterifikation verwendeten Kupfergefäßen herrührt.

Digitized by Google

der Sirup je 0·6 *g* Arginin und Histidin. Das Lysinpikrat 5·8 *g* bestand zum größten Teil aus Kaliumpikrat. Nach diesen Daten geht hervor, daß die Histonbasen in die erste Fraktion der Phosphorwolframsäurefällung nur zum geringsten Teil übergehen.

Das vom Phosphorwolframat getrennte schwach schwefelsaure Filtrat ergab nach Entfernung des Kupfers (von der Verarbeitung des Kaseins herrührend) und Neutralisieren mit Kalilauge beim Eindampfen mehrere Kristallisationen, die anfänglich nur Kaliumsulfat waren, die späteren enthielten aber sehr reiche organische Anteile. Durch wiederholtes Ausziehen mit alkoholischem Ammoniak ließen sich diese gewinnen. Sie wurden aus Wasser umkristallisiert und sodann wieder in das Chlorhydrat verwandelt. Nur ein relativ geringer Teil kristallisierte, der alle Ähnlichkeit mit Leucinchlorhydrat hatte. Die sirupösen Mutterlaugen wurden wieder mit Silberoxyd zerlegt und die Kupfersalze dargestellt. Diese wurden wieder durch systematisches Eindampfen in verschiedene Fraktionen zerlegt. Die schwerstlöslichen zeigten wohl in der Löslichkeit, nicht aber im Aussehen Ähnlichkeit mit Leucin.

Das schwerstlösliche wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das kollodial suspendierte Schwefelkupfer wurde nach kurzem Kochen mit Aluminiumhydroxyd[1] leicht filtrierbar. Die umkristallisierte Aminosäure hatte Ähnlichkeit mit Leucin. Sie scheint ein Gemenge dieses mit Aminovaleriansäure zu sein.

0·1552 *g* Substanz gaben 0·2975 *g* CO_2 und 0·1347 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

Berechnet für		
Leucin $C_6H_{13}NO_2$	Aminovaleriansäure $C_5H_{11}NO_2$	Gefunden
54·96	51·29	52·28
10·69	9·40	9·71

In den leichter löslichen Fraktionen der Kupfersalze tritt ein schön rotviolett gefärbtes Salz auf, das in heißem Wasser

[1] Dieser Zusatz ist vor kurzer Zeit von Ehrlich empfohlen worden.

Digitized by Google

relativ leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich ist und deshalb sowohl vom Leucinkupfer sowie von sirupösen leicht löslichen Salzen befreit werden konnte. Es tritt in verfilzten Nadeln auf. Es dürfte ein Gemenge von Leucinkupfer mit dem Kupfersalz von Phenylalanin sein. Dafür spricht auch der Umstand, daß es ungefähr denselben Kristallwassergehalt enthält, der für das Kupfersalz des Phenylalanin angegeben ist.

0·1805 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 120° 0·0169 *g* H_2O.

0·1636 *g* bei 120° getrocknetes Salz gaben 0·2862 *g* CO_2, 0·0812 *g* H_2O und 0·0383 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für			
	Leucinkupfer	Aminovaleriansäure	Phenylalaninkupfer	Gefunden
C	44·46	40·60	55·16	47.51
H	7·47	6·60	5·11	5·55
Cu	19·64	21·51	16·11	18·71

	Berechnet für Phenylalaninkupfer + $2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	9·06	9·36

Digitized by Google

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntnis der Hydramide

von

Stud. phil. **Artur Fürth.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

In den letzten Jahren sind am hiesigen Institute mehrfach Versuche angestellt worden, welche die Verdrängung von Atomgruppen zum Gegenstande haben, die ein mit doppelter Bindung am Kohlenstoff hängendes Stickstoffatom enthalten. So hat Fulda[1] die Isonitrosogruppe durch den Phenylhydrazinrest verdrängt und auch die umgekehrte Reaktion ausgeführt. Ferner hat Ofner[2] Benzylidenanilin mit Benzylphenylhydrazin in Benzylidenbenzylphenylhydrazin überführt. Schließlich hat Ott[3] diese letztere Umwandlung bei den Schiff'schen Basen mit Hydrazinen, Semicarbazid und Hydroxylamin in die entsprechenden Hydrazone, Semicarbazone und Oxime beobachtet.

Herr Prof. Goldschmiedt stellte mir nun die Aufgabe, die Verdrängung der mit Doppelbindung am Stickstoff hängenden Aldehydreste in den Hydramiden zu versuchen und so gemischte Hydramide vom Typus

$$\begin{matrix} R.CH=N \\ R.CH=N \end{matrix} \Big\rangle CH.R_1$$

darzustellen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *23*, 907 (1902).

[2] Ebenda, *25*, 597 (1904).

[3] Ebenda, *26*, 335 (1905).

Digitized by Google

Bei diesen Versuchen ist auch das bisher nicht bekannte Hydrotolylamid dargestellt und benützt worden.

Da Gattermann in seiner, im letzten Hefte von Liebig's Annalen (347, p. 347) erschienenen Abhandlung »Synthesen aromatischer Aldehyde« diese Verbindung und auch das Trimethylamarin und Trimethyllophin beschreibt, so sehe ich mich veranlaßt, meine Beobachtungen, die übrigens in Bezug auf die Verdrängung von Aldehydresten in den Hydramiden fortgesetzt werden sollen, zu veröffentlichen.

Vorgreifend kann ich mitteilen, daß mir die Darstellung gemischter Hydramide nicht gelungen ist, da die Verdrängung der Aldehydreste durch den zweiten Aldehyd stets weiter ging, als erwartet wurde, und alle Aldehydreste durch den verdrängenden Aldehyd ersetzt wurden.

Das für die weiteren Untersuchungen notwendige Hydrobenzamid, welches nach der von Rochleder[1] angegebenen Methode (Stehenlassen des Benzaldehyds mit wässerigem Ammoniak) dargestellt wurde, zeigte trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus Alkohol nicht den von Laurent[2] angegebenen Schmelzpunkt 110°;[3] es verflüssigte sich schon bei 102°.

Es wurden daher mit dem Hydrobenzamid folgende Reinigungsprozeduren vorgenommen:

1. Mehrmaliges Verreiben mit Äther,
2. Verreiben mit Methylalkohol,
3. Umkristallisieren aus Äther,
4. Lösen in Chloroform in der Kälte und Fällen mit Methylalkohol.

Nach jeder dieser Operationen wurde die Bestimmung des Schmelzpunktes vorgenommen und diese ergab durchwegs übereinstimmend 102°.

Ein von der Firma E. Merck bezogenes Hydrobenzamid hatte nach dem Umkristallisieren aus Äther ebenfalls den Schmelzpunkt 102°.

---

[1] Annalen, *41*, 89 (1842).

[2] Annalen, *21*, 130 (1837).

[3] Die anderen Autoren, die sich mit dem Hydrobenzamid beschäftigten, geben einen Schmelzpunkt überhaupt nicht an.

Digitized by Google

Für die Reinheit meines Präparates sprechen die Analysen:

I. 0·3214 *g* gaben 0·9969 *g* CO_2 und 0·1777 *g* H_2O.
II. 0·2100 *g* gaben 0·6496 *g* CO_2 und 0·1127 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2$
	I	II	
C	84·6	84·4	84·6
H	6·1	6·0	6·0

Hydrotolylamid. Während Gattermann dasselbe durch Lösen von *p*-Tolylaldehyd in alkoholischer Ammoniaklösung erhält, stellte ich es durch Schütteln des *p*-Tolylaldehyds mit überschüssigem wässerigen Ammoniak dar. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Das erhaltene Produkt ist löslich in Alkohol, Methylalkohol Chloroform, Benzol und Äther.

Aus Äther und Alkohol umkristallisiert, ergab es den Schmelzpunkt 91° (bei Gattermann 92°). Die Kristalle sind prismatisch.

0·2036 *g* ergaben 0·6282 *g* CO_2 und 0·1220 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{24}N_2$
C	84·2	84·7
H	6·7	7·1

Die dem Amarin homologe Base, das Trimethylamarin, wurde auf dem von Bertagnini[1] angegebenen, von Bahrmann[2] übernommenen Wege dargestellt. Hydrotolylamid wurde im Schwefelsäurebade durch mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die erhaltene braungelbe, glasartige Masse wurde in heißem Alkohol gelöst und heiß mit Salzsäure neutralisiert. Nach dem Erkalten schied sich das salzsaure Trimethylamarin in weißen Kristallen aus. Dasselbe wurde ab-

[1] Jahresb., 1853, 471, und Ann. Chem. Pharm., *88*, 127 (1853).
[2] Journ. f. prakt. Chem., *27*, 296 (1883).

Digitized by Google

gesaugt, wieder in heißem Alkohol gelöst und die freie Base durch Ammoniak gefällt. Dieses Trimethylamarin wurde mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen, dann in sehr verdünnter Essigsäure gelöst, das Ungelöste abfiltriert und im Filtrate die Base mit Ammoniak gefällt. Wenn nicht stark gekühlt wurde, fiel dieselbe als dickes, gelbliches Öl aus, welches beim Stehen zu Klumpen erstarrte. Diese wurden aus Äther und Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle waren sechsseitige Säulen. Der Schmelzpunkt 127°, den Gattermann angibt, konnte nicht beobachtet werden. Hingegen sinterte das Trimethylamarin, in der Kapillare erhitzt, bei 119 bis 120°, zeigte aber, trotzdem sich bei 126 bis 127° ein Meniskus bildete, fortgesetzt eine Trübung, die erst bei 136° vollständig verschwand. Bei 127° konnte man aufsteigende Gasbläschen wahrnehmen.

Da sich dieser Vorgang beim Schmelzen stets, auch bei zwei nacheinander aus Alkohol fallenden Fraktionen zeigte, da ferner Gasentwicklung bei einer Temperatur über 100° stattfand, so ließ mich dies vermuten, daß die Substanz ebenso, wie es Délépine[1] beim Amarin nachgewiesen hat, Kristallwasser enthält.

In der Tat stimmen die erhaltenen Analysen auf $C_{24}H_{24}N_2$ + $^1/_2$ H_2O, welch letzteren Kristallwassergehalt auch Délépine beobachtet hatte.

I. 0·2176 *g* gaben 0·6560 *g* CO_2 und 0·1433 *g* H_2O.
II. 0·2209 *g* gaben 0·6655 *g* CO_2 und 0·1461 *g* H_2O.
III. 0·2007 *g* gaben 14·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° und 746 *mm* Hg.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{24}H_{24}N_2$	$C_{24}H_{24}N_2+{}^1/_2H_2O$
C......	82·3	82·2	—	84·7	82·5
H......	7·3	7·3		7·1	7·2
N......	—	—	8·2	8·2	8·0

[1] Compt. rend., *125*, 179 (1897).

Digitized by Google

Bei längerem Erhitzen der Substanz auf 125° schmolz dieselbe und nahm eine schwach gelbliche Färbung an:

I. 0·3759 *g* verloren 0·0101 *g*.
II. 0.3498 *g* verloren 0·0086 *g*.
III. 0·5829 *g* verloren 0·0141 *g*.

	Gefunden			Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2 + 1/2\,H_2O$
	I	II	III	
H_2O	2·7	2·5	2·4	2·6

Trimethyllophin. Hydrobenzamid wurde in einer Retorte geschmolzen. Bei weiterem stärkeren Erhitzen trat eine stürmische Reaktion ein, es entwickelte sich Ammoniak und Toluol (am Geruche erkennbar) destillierte über. Nach dem Erkalten hinterblieb eine dunkelgrüne, undurchsichtige Masse, die in viel Äther löslich war.

Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand mit Alkohol erwärmt. Bis auf eine geringe Menge gelbgrüner Nädelchen, die den Schmelzpunkt zirka 250° hatten, löste sich alles. (Höchstwahrscheinlich ist dies derselbe Körper, den Gattermann ebenfalls beobachtet hat und den er als ein polymeres Tolunitril anspricht.)

Der in Alkohol lösliche Anteil wurde nach dem Abdunsten des Alkohols aus Äther umkristallisiert. Es resultierten gelbe, verfilzte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 235° (bei Gattermann 234°). Dieselben wurden in Benzol gelöst und die Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt. Ein Teil des Benzols wurde dann abdestilliert und es schied sich das Trimethyllophin farblos ab. Der Schmelzpunkt war nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther wieder 235°.

0·2013 *g* gaben 0·6263 *g* CO_2 und 0·1177 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{22}N_2$
C	84·9	85·2
H	6·5	6·5

Digitized by Google

p-Trinitrohydrobenzamid. 5 *g* *p*-Nitrobenzaldehyd wurden mit konzentriertem wässerigen Ammoniak längere Zeit geschüttelt. Eine Lösung fand nicht statt, nur nahm der kristallisierte Körper eine flockige Beschaffenheit an. Derselbe wurde abgesaugt. Er ist schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, nahezu unlöslich in Benzol und Äther, hingegen leicht löslich in Chloroform. Kristallisiert konnte derselbe nicht erhalten werden, daher wurde er gereinigt durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther unter Kühlung. In der Kapillare erhitzt, färbt sich der so erhaltene gelbe Körper bei 160 bis 170° dunkel, ohne bei weiterem Erhitzen zu schmelzen. Die Ausbeute an diesem so gereinigten Körper ist gering.

0·2121 *g* gaben 31 cm^3 N bei 22° C. und 743 *mm* Hg.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_5O_6$
N	16·2	16·2

Verdrängungsversuche.

Hydrobenzamid und *m*-Nitrobenzaldehyd.

3 *g* Hydrobenzamid und 4 *g* *m*-Nitrobenzaldehyd wurden, in Äther gelöst, gemischt. Die Lösung wurde eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt, sodann ein großer Teil des Lösungsmittels abdestilliert und die konzentrierte Lösung stehen gelassen. Nach zwei Tagen schied sich ein kristallinischer, gelblichweißer Niederschlag in der Menge von 2·5 *g* ab. Derselbe wurde mit viel Äther gekocht, um die anhaftenden Spuren von Aldehyd zu entfernen, dann abfiltriert und zuerst aus Alkohol, dann aus Benzol umkristallisiert. Es schieden sich weiße, dünne, mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 160° ab, die unlöslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol, leichter in Benzol löslich sind.

I. 0·2009 *g* gaben 0·4293 *g* CO_2 und 0·0685 *g* H_2O.
II. 0·2045 *g* gaben 0·4335 *g* CO_2 und 0·0612 *g* H_2O.
III. 0·2002 *g* gaben 0·4259 *g* CO_2 und 0·0656 *g* H_2O.

Digitized by Google

IV. 0·2196 *g* gaben 31·7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° und 740·7 *mm* Hg.

V. 0·2057 *g* gaben 30·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° und 729·3 *mm* Hg.

	I	II	III	IV	V	Mittel
C........	58·2	57·8	58·0	—	—	58·0
H........	3·7	3·3	3·7	—	—	3·5
N........	—	—	—	15·9	15·9	15·9

Aus diesen Analysen geht hervor, daß die Reaktion nicht in der erwarteten Weise verlaufen ist, denn das erwartete gemischte Hydramid

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.CH=N \\ NO_2.C_6H_4.CH=N \end{matrix} \rangle CH.C_6H_5$$

hat die Zusammensetzung:

In 100 Teilen:

	$C_{21}H_{16}N_4O_4$
C........	64·9
H........	4·1
N........	14·4
O........	16·5

Die gleichzeitig durchgeführte Reaktion von Hydrotolylamid und *m*-Nitrobenzaldehyd lieferte die Aufklärung auch für den vorstehenden Fall.

3 *g* Hydrotolylamid und 4 *g* Nitrobenzaldehyd wurden in Ätherlösung einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und sodann die Lösung eingeengt. Nach einiger Zeit kristallisierte ein Körper in der Menge von 2·5 *g* aus, der, aus Benzol umkristallisiert, denselben Schmelzpunkt 160° zeigte wie der im vorhergehenden Versuche erhaltene Körper. Ein Mischungsschmelzpunkt beider Substanzen ergab ebenso 160°. Daher sind beide Körper miteinander identisch.

Nach diesen Tatsachen war anzunehmen, daß der *m*-Nitrobenzaldehyd alle drei Aldehydreste der Hydramide verdrängt hat. In diesem Falle müßte nach der Gleichung:

Digitized by Google

$$(C_6H_5.CH)_3N_2 + 3NO_2.C_6H_4.CHO = \\ = (NO_2.C_6H_4.CH)_3.N_2 + 3C_6H_5.CHO$$

das *m*-Trinitrohydrobenzamid entstehen, das Bertagnini[1] aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Ammoniak erhalten hat und dem die Strukturformel

$$\begin{matrix} m\text{—}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH=N \\ m\text{—}NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH=N \end{matrix} \rangle CH.C_6H_4.m.NO_2$$

zukommt. Derselben entspricht die Zusammensetzung

	$C_{21}H_{15}N_5O_6$
C..........	58·2
H..........	3·4
N..........	16·2

die mit den von mir erhaltenen Resultaten übereinstimmt.

Ein Schmelzpunkt ist in der Arbeit Bertagnini's nicht angegeben.

Das synthetisch nach den Angaben Bertagnini's von mir dargestellte *m*-Trinitrohydrobenzamid hatte ebenfalls den Schmelzpunkt 160°, desgleichen der Mischungsschmelzpunkt mit den durch Verdrängung erhaltenen Präparaten. Daher sind die beiden Körper miteinander identisch.

In der Mutterlauge des Nitrohydramids mußte sich der verdrängte Aldehyd auffinden lassen. Bei einem diesbezüglichen Versuch (ausgeführt mit der Mutterlauge der Reaktion Hydrotolylamid + *m*-Nitrobenzaldehyd) konnte ich in der Tat nach Entfernen des Äthers durch Destillation bei der Fraktionierung des Rückstandes den Tolylaldehyd finden, denn es ging die Hauptmenge zwischen 202° und 208° über (Siedepunkt des *p*-Tolylaldehyds 204°); außerdem war der Tolylaldehyd am intensiven Geruch kenntlich.

2 *g* Hydrosalicylamid[2] und 3 *g* *m*-Nitrobenzaldehyd wurden in konzentriert ätherischer Lösung stehen gelassen. Nach einiger Zeit bildete sich ein Niederschlag, der aus Benzol umkristallisiert wurde und dann den Schmelzpunkt 160° zeigte.

---

1 Ann., *79,* 272 (1851).

2 Ettling. Ann. *35,* 261 (1840).

Digitized by Google

Ein Gemisch dieses Körpers mit dem synthetischen *m*-Trinitrohydrobenzamid schmilzt ebenfalls bei 160°, daher sind die beiden Substanzen identisch.

Derselbe Versuch mit 2 *g* Anishydramid[1] und 2·5 *g* Nitrobenzaldehyd ergab ebenfalls ein mit dem *m*-Trinitrohydrobenzamid identisches Produkt. Nach diesen vier Versuchen ist wohl kein Zweifel, daß in allen in Äther löslichen Hydramiden die R.CH =-Gruppe durch *m*—NO_2—C_6H_4—CH= verdrängt werden kann.

Mannigfach in Bezug auf relative Mengen der reagierenden Stoffe sowie in Bezug auf die Reaktionsdauer variierte Versuche, die darauf abzielten, »gemischte Hydramide« zu erhalten, blieben erfolglos. Desgleichen ist es mir nicht gelungen, die mit *m*-Nitrobenzaldehyd leicht erfolgende Verdrängung durch andere Aldehyde zu bewirken, wobei in Anwendung kamen: Furfurol, Piperonal, Anisaldehyd und Salicylaldehyd mit Hydrobenzamid und Hydrotolylamid.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Goldschmiedt spreche ich für die wertvollen Anregungen und für die mir in reichlichstem Maße zu teil gewordene werktätige Hilfe meinen ergebensten und aufrichtigsten Dank aus.

[1] Cahours, Ann., *56*, 309 (1845).

Digitized by Google

Digitized by Google

Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure

von

Guido Goldschmiedt,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Vor einigen Jahren hat Busch[1] darauf aufmerksam gemacht, daß die bis dahin ausnahmslos geltende Regel, Methyl werde nur dann durch siedende Jodwasserstoffsäure als Jodmethyl abgespalten, wenn es an Sauerstoff gebunden ist, während an Stickstoff gebundenes Methyl erst beim Erhitzen des trockenen Jodids auf 200 bis 300° Zersetzung erfahre, in einzelnen Fällen nicht zutreffend sei.

Die Substanzen, bei welchen Busch beim Kochen mit Jodwasserstoff im Zeisel'schen Apparate die Abscheidung von Jodsilber konstatieren konnte, hatten eine Struktureigentümlichkeit gemeinsam, das Methylimid ist an ein zweites Stickstoffatom gebunden, das selbst ein oder zwei Acyle bindet, entsprechend nachstehendem Schema:

$$\underset{|}{O{=}C}—\underset{|}{N}—\underset{|}{N}—CH_3 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{l} \diagup \\ O{=}C \\ O{=}C \\ \diagdown \end{array}\right\rangle N—\underset{|}{N}—CH_3;$$

dem »auflockernden« Einflusse dieser Acyle schreibt Busch die von ihm beobachtete Erscheinung zu.

[1] Berl. Ber., *35*, 1565 (1902).

Digitized by Google

Busch hat mit Recht betont, daß dieser Tatsache bei Anwendung der trefflichen Methode von Zeisel gebührende Berücksichtigung geschenkt werden müsse, wenn man sich vor Irrtum bewahren wolle. Ich selbst war, lange vor der Publikation Busch', in einer im Vereine mit Kirpal ausgeführten Arbeit[1] einem solchen Irrtume zum Opfer gefallen, als die Ergebnisse von Methoxyl- und Methylimidbestimmung eines ursprünglich richtig als Papaverinsäuremethylbetain aufgefaßten Körpers uns genötigt hatten, denselben in anderer Weise zu interpretieren; die später mit Hönigschmid wieder aufgenommene Untersuchung[2] des Körpers führte zu dem Resultate, daß derselbe doch nichts anderes sein könne als Papaverinsäuremethylbetain und somit mußte das neuerdings bestätigte, mit dieser Auffassung nicht vereinbare Resultat der $—OCH_3$- und $=NCH_3$-Bestimmung, auf ähnliche Verhältnisse zurückgeführt werden, wie sie in den von Busch untersuchten Substanzen vorgelegen hatten.

Gemeinschaftlich mit Hönigschmid[3] habe ich deshalb eine größere Anzahl von Pyridincarbonsäurebetainen untersucht und für diese Körpergruppe folgendes feststellen können:

1. Eine »Auflockerung«, im Sinne Busch', findet immer statt, wenn eine —COOH- oder eine =CO-Gruppe in α-Stellung sich befindet.

2. Dieselben Substituenden in β- oder γ-Stellung sind ohne jeden nachweisbaren Einfluß auf die Stabilität des Alkyls.

3. Sind außer der wirksamen Gruppe in α-Stellung auch solche in β- oder γ-Stellung vorhanden, so wirken dieselben beschleunigend auf die Abspaltung des Methyls.

Wie in den Busch'schen Substanzen die Gruppe

$$\mathrm{O{=}\underset{|}{C}{—}\underset{|}{N}{—}\underset{|}{N}{—}CH_3},$$

so ist in den von uns studierten Betainen die ihr ähnliche

$$\mathrm{O{=}\underset{|}{C}{—}\overset{|}{\underset{|}{C}}{—}\underset{|}{N}{—}CH_3}$$

vorhanden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 491 (1896),

[2] Monatshefte für Chemie, *24*, 681 (1903).

[3] Berl. Ber., *36*, 1850 (1890); — Monatshefte für Chemie, *24*, 707 (1903).

Digitized by Google

Außerdem haben wir eine Reihe von Substanzen aus der Fettreihe, welche die kritische Atomgruppe enthalten, untersucht — ausnahmslos mit negativem Erfolge.

Von aromatischen Verbindungen war nur die Anthranilsäure in die Untersuchung einbezogen worden, bei welcher sich ein beträchtlicher Teil des Methyls als, wenn auch mit geringer Geschwindigkeit, abspaltbar erwies.

Einige Monate nach Veröffentlichung unserer Beobachtungen hat Decker,[1] der unsere Publikation übersehen zu haben scheint, noch einen Fall aufgefunden, welcher sich in Bezug auf die Leichtigkeit der Abspaltung des Methyls am Stickstoff durch siedende Jodwasserstoffsäure den von uns beschriebenen an die Seite stellen läßt, nämlich das von ihm entdeckte[2] 8-Nitrochinolinjodmethylat. Bei dieser Gelegenheit stellte er fest, daß mehrere Jodide $=NCH_3$ enthaltender Substanzen, welche in trockenem Zustande leicht Methyljodid abspalten, im Zeisel'schen Apparate keine Spur von Silberjodid liefern, hiedurch eine diesbezügliche, von mir ausgesprochene[3] Vermutung, wenigstens in ihrer allgemeinen Geltung widerlegend.

Vor kurzem habe ich diese Untersuchung wieder aufgenommen und zunächst, anknüpfend an die früher gemachte Beobachtung an der Anthranilsäure, eine größere Anzahl von aromatischen Substanzen bezüglich ihres Verhaltens gegen siedende Jodwasserstoffsäure geprüft, wobei Derivate des Benzols, des Naphtalins und des Anthracens einbezogen worden sind; dann wurden aber auch noch Verbindungen, welchen heterozyklische stickstoffhältige Kerne zu Grunde lagen (Pyrazolin, Indolin, Indolinon, Carbazol), studiert. Es wurden ferner nicht nur $=NCH_3$, sondern auch $=NC_2H_5$ enthaltende Verbindungen geprüft.

Es hat sich hiebei ergeben, daß eine überraschend große Anzahl von Substanzen bei der Einwirkung siedender Jodwasserstoffsäure Jodalkyl abgibt, jedoch mit einer innerhalb

---

[1] Berl. Ber., *36*, 2895 (1903).

[2] Berl. Ber., *36*, 261 (1903).

[3] Berl. Ber., *36*, 1854 (1903).

Digitized by Google

weiter Grenzen schwankenden Geschwindigkeit, die sich als abhängig erwiesen hat von der Struktur des Kernes und von der Natur und Stellung der Substituenten. In zahlreichen Fällen ist die Geschwindigkeit der Abspaltung so klein, daß die Behandlung der betreffenden Verbindungen mit Jodwasserstoff durch eine viel längere Zeit erfolgen mußte, als zur Bestimmung von Methoxyl erforderlich ist, um eine ausreichende Quantität Jodsilber zur Wage bringen zu können. In solchen Fällen wird also die Brauchbarkeit der Zeisel'schen Methode, wenn die Substanzen gleichzeitig $—OCH_3$ und $=NCH_3$ enthalten, nicht tangiert; bei einzelnen der untersuchten Körper aber ist die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug, um dieselbe in Frage zu stellen.

Ganz allgemein gilt, daß die Äthyl- stabiler sind als die Methylderivate derselben Verbindungen.

Die Versuchsergebnisse, die ich im nachstehenden mitzuteilen habe, erfüllen also nicht nur den Zweck, zu zeigen, welche Struktureigentümlichkeiten der so wertvollen Methode Zeisel's gefährlich werden können, sie geben auch, unabhängig hievon, einen ziemlich weitgehenden und annähernd quantitativen Ausdruck für die Stabilität des Alkyls am Stickstoff, in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Substanzen. Der Ausdruck dieser Beziehung liegt in der Geschwindigkeit der Abspaltung von Jodalkyl.

Die einzelnen Bestimmungen sind ursprünglich nicht in systematischer Reihenfolge ausgeführt worden; erst als ich die bestehenden Beziehungen einigermaßen erkennen konnte, habe ich mich bemüht, wenigstens bei sich strukturell nahestehenden Substanzen die Dauer des Kochens mit Jodwasserstoff gleich lange währen zu lassen. Dadurch ist die Möglichkeit, das Maß der Zersetzung aller Substanzen auf die gleiche Reaktionsdauer zu beziehen, wenn ich nicht viele Bestimmungen zu diesem Zwecke wiederholen wollte, nicht mehr gegeben gewesen. Immerhin gestattet das experimentelle Material einen genügenden Einblick in die Verhältnisse.

Ich bemerke, daß ich mich neuerdings wie schon bei früherer Gelegenheit durch wiederholte Ausführung von Blindversuchen davon überzeugt habe, daß unter den eingehaltenen

Digitized by Google

Versuchsbedingungen selbst bei der längsten zur Anwendung gekommenen Kochdauer keine Spur Jod in die vorgelegte Silberlösung gelangt, auch dann nicht, wenn man rauchende Jodwasserstoffsäure benützt, daß daher die Versuchsanordnung einwandfrei und jede Täuschung ausgeschlossen ist.

Sämtliche Bestimmungen, bei welchen anderes nicht ausdrücklich bemerkt ist, sind mit Jodwasserstoffsäure von konstantem Siedepunkt ausgeführt worden. In den meisten Fällen wurde nach einer gewissen Dauer des Kochens die Silberlösung durch frische ersetzt und das in den einzelnen Zeitabschnitten abgeschiedene Jodsilber getrennt gewogen.

Mehrere Fachgenossen, deren Namen bei den betreffenden Substanzen genannt werden, haben mich durch Überlassung von Präparaten zu großem Danke verpflichtet.

I. Benzolderivate.

1. Methylacetanilid.

Dieses Präparat wurde an Stelle des Methylanilins benützt, nachdem ich mich durch einen besonderen Versuch[1] davon überzeugt hatte, daß die Gegenwart von Essigsäure die Geschwindigkeit der Abspaltung von Methyl nicht beeinflußt.

0·3850 *g* Substanz gaben in $16^1/_2$ Stunden 0·0213 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO$
CH_3	0·35	10·07

Für Methylanilin ergibt sich hieraus:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_7H_9N
CH_3	0·49	14·02

[1] Siehe Versuch 2.

Digitized by Google

Busch sagt in seiner obzitierten Abhandlung (p. 1566), daß »weder Mono- noch Dimethylanilin, noch *as*-Methylphenylhydrazin in siedender Jodwasserstoffsäure ihr Methyl abgeben«, und glaubt, aus diesem Befund einen Einfluß des Benzolringes auf die losere Bindung des Methyls ausschließen zu dürfen. Daß ein solcher Einfluß aber wirklich bestehe, kann keinem Zweifel unterliegen, denn wie aus Versuch 24 ersichtlich wird, steigert ein zweites Phenyl im Methyldiphenylamin die Geschwindigkeit der Reaktion, die bei Methylanilin noch sehr klein ist, in ganz kolossaler Weise.

Wenn Busch in den von ihm namhaft gemachten Fällen eine Einwirkung nicht beobachten konnte, so ist dies darauf zurückzuführen, daß er die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, seiner Fragestellung entsprechend, nur die für eine normale Methoxylbestimmung erforderliche Zeit währen ließ und daß die Menge Jodsilber, welche sich hiebei bildet, nicht ausreichend ist, um in dem angewendeten Volumen alkoholischer Silberlösung den Sättigungspunkt überschreiten zu lassen.

2. Dimethylanilin.

I. 0·2020 *g* Substanz gaben nach $11^1/_2$ Stunden 0·0298 *g* Jodsilber, nach weiteren 11 Stunden 0·0184 *g* Jodsilber.

II. 0·4314 *g* Substanz gaben nach $11^1/_2$ stündigem Kochen unter Zusatz von 2 cm^3 Essigsäureanhydrid 0·0501 *g* Jodsilber, nach weiteren 11 Stunden 0·0303 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{11}N$
	I	II	
CH_3	0·94, 0·58 } 1·52	0·96, 0·58 } 1·54	24·88

Diese Parallelversuche, die bei gleicher Reaktionsdauer eine so vorzügliche Übereinstimmung ergeben haben, beweisen auch, daß der Zusatz von Essigsäureanhydrid, wenigstens in jenen Fällen, in welchen dieses nicht als Lösungsmittel für eine in wässeriger Jodwasserstoffsäure unlösliche Substanz wirkt, ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Digitized by Google

3. *p*-Bromdimethylanilin.

0·4613 *g* Substanz gaben in 6 Stunden 0·0267 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_8H_8BrN
CH_3........	0·37	15·00

4. Nitrosodimethylanilin.

I. 0·3154 *g* Substanz gaben in 5 Stunden 0·0741 *g* Jodsilber.
II. 0·2673 *g* Substanz gaben in 6 Stunden 0·0806 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O$
CH_3......	1·50	1·88	19·86

Bei diesen Bestimmungen zeigt sich durch beträchtliche Jodausscheidung, die in die kälteren Teile des Apparates sublimiert, die Reduktion der Nitrosogruppe an; es wurde deshalb der Versuch nicht ausgedehnt.

5. Äthylanilin,
6. Diäthylanilin,
7. Monoäthyl-*o*-Toluidin (Prof. v. Georgievics)

gaben bei sechsstündigem Kochen keine Spur Niederschlag und als selbst nach Zusatz von 2 cm^3 rauchender Jodwasserstoffsäure noch weitere 4 Stunden gekocht wurde, war nicht die geringste Trübung der Silberlösung eingetreten; eine solche zeigte sich auch nicht nach Verdünnung derselben mit Wasser.

8. *o*-Dimethylaminobenzaldehyd (Dr. P. Cohn).

Von dieser Substanz war mir nur eine kleine Quantität (ein Tropfen) zur Verfügung; ich mußte mich begnügen, ihr Verhalten gegen Jodwasserstoff qualitativ zu prüfen; dabei stellte sich heraus, daß das Methyl ganz besonders leicht abgespalten wird, daran zu erkennen, daß die Silberlösung schon nach wenige Minuten langem Kochen einen Niederschlag

Digitized by Google

abschied, der sich rasch vermehrte, während bei den meisten der übrigen untersuchten Verbindungen erst nach längerer Zeit Jodsilber zur Ausscheidung kam. Man kann auch, ohne Analogien heranzuziehen, aus dieser Beobachtung schließen, daß die Geschwindigkeit der Methylabspaltung hier von derselben Größenordnung ist als bei dem Isomeren:

9. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd,

bei welchem die erste Trübung der Silberlösung nach 14 Minuten langem Kochen wahrgenommen werden konnte.

0·3763 *g* Substanz gaben nach 2 Stunden 0·1020 *g* Jodsilber, nach weiteren 4 Stunden 0·0824 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}NO$
CH_3	1·73 1·40	3·13	10·06

10. Methylanthranilsäure.

Die Substanz ist bereits vor einigen Jahren untersucht worden;[1] sie ist die erste gewesen, die in vorliegender Versuchsreihe wieder geprüft wurde, und zwar in der Absicht, zu ermitteln, wie weit sich die Reaktion verfolgen läßt.

0·3271 *g* Substanz gaben nach 2 Stunden 0·0455 *g* Jodsilber;

nach weiteren		2	Stunden	.... 0·0481 *g*	»
»	»	2	»	.... 0·0487 *g*	»
»	»	6	»	.... 0·0745 *g*	»
»	»	6	»	.... 0·0692 *g*	»
»	»	6	»	.... 0·0148 *g*	»
»	»	6	»	[2] .... 0·0287 *g*	»
»	»	10	»	.... 0·0242 *g*	»
»	»	12	»	[2] .... 0·0133 *g*	»
»	»	10	»	trat nur mehr eine geringe Trübung auf.	

[1] Goldschmiedt und Hönigschmid, Monatshefte für Chemie, *24*, 718 (1903).

[2] Zusatz von 0·5 cm^3 Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1·9).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_9NO_2$
CH_3	0·89	7·16	9·93
	0·94		
	0·96		
	1·45		
	1·35		
	0·29		
	0·56		
	0·47		
	0·26		

Es sind also in diesem Versuch in 52 Stunden nahezu drei Viertel des in der Substanz enthaltenen Methyls abgespalten worden. Wie im Versuch 2 zeigt sich auch hier bei verschiedenen Bestimmungen eine sehr genaue Übereinstimmung der beobachteten Geschwindigkeiten; die drei ersten Wägungen von Jodsilber, entsprechend einer sechsstündigen Reaktionsdauer, ergaben in Summa 2·79% Jodsilber, während ich früher mit Hönigschmid für dieselbe Zeit 2·69% gefunden hatte.

11. Äthylanthranilsäure.

0·3308 *g* Substanz gaben in 5 Stunden 0·0259 *g* Jodsilber, in weiteren 12 Stunden 0·0964 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
C_2H_5	0·97	4·57	17·57
	3·60		

12. *p*-Methylaminobenzoesäure.

0·3316 *g* Substanz gaben in 11 Stunden 0·0990 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_2$
CH_3	1·90	9·93

Digitized by Google

13. Dimethylanthranilsäure.

0·2708 *g* Substanz gaben nach 7 Stunden			0·1358 *g*	Jodsilber;
nach weiteren	5 Stunden	....	0·1079 *g*	»
» »	12 »	....	0·1366 *g*	»
» »	12 »	....	0·1006 *g*	»
» »	12 »	....	0·0543 *g*	»

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
CH_3......	3·19 2·54 3·22 2·37 1·28	12·15	18·18

14. Diäthylanthranilsäure.

Nach fünfstündigem Kochen mit konstant siedender Jodwasserstoffsäure war die vorgelegte Silberlösung ganz klar geblieben; nachdem 2 cm^3 Säure vom spez. Gew. 1·9 zugesetzt wurden, lieferten

0·1904 *g* Substanz in 6 Stunden 0·0842 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO_2$
C_2H_5.......	5·45	30·05

15. *m*-Dimethylaminobenzoesäure Jodhydrat.

0·5131 *g* Substanz gaben in $3^3/_4$ Stunden 0·0310 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$, HJ
CH_3........	0·38	10·23

Für Dimethylaminobenzoesäure ergibt sich hieraus:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
CH_3........	0·91	18·18

Digitized by Google

16. *p*-Dimethylaminobenzoesäure.

0·3212 *g* Substanz gaben in $3^1/_4$ Stunden 0·0889 *g* Jodsilber;
in weiteren $4^1/_4$ Stunden .... 0·1058 *g* »
» » 5 » .... 0·0782 *g* »
« » 12 » .... 0·2063 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$
CH_3	1·77, 2·10, 1·55, 4·09	9·51	18·18

17. *p*-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure.

$(CH_3)_2N-C_6H_4-CO-C_6H_4-COOH.$

I. 0·4299 *g* Substanz gaben in 11 Stunden 0·0359 *g* Jodsilber.
II. 0·3429 *g* Substanz gaben in 8 Stunden 0·0173 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_3$
CH_3	0·53	0·32	11·14

18. Tetramethyl-p_2-Diaminobenzophenon (Michler's Keton).

$(NCH_3)_2-C_6H_4-CO-C_6H_4-N(CH_3)_2.$

0·4111 *g* Substanz gaben in 7 Stunden 0·2150 *g* Jodsilber;
in weiteren 13 Stunden .... 0·1480 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$
CH_3	3·34, 2·30	5·64	23·26

Digitized by Google

Die Reduktion des Ketons durch die siedende Jodwasserstoffsäure zeigt sich, nachdem einige Zeit gekocht worden ist, an der Ausscheidung beträchtlicher Mengen Jod, die in das Steigrohr des Apparates sublimieren; die auffallende Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in der zweiten Periode dürfte aber nicht so sehr in der hiedurch bewirkten Konzentrationsverminderung der Säure ihre Ursache haben als in dem Umstande, daß das Reduktionsprodukt des Ketons das Methyl langsamer abgibt als dieses selbst.

19. Tetramethyl-p_2-Diaminodiphenylmethan.

0·3953 *g* Substanz gaben in 7 Stunden 0·0214 *g* Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden .... 0·0199 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{22}N_{10}$
CH_3	0·34 0·32	0·66	23·61

20. Tetramethyl-p_2-Diaminotriphenylmethan.

0·5238 *g* Substanz gaben in 7 Stunden 0·0318 *g* Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden .... 0·0441 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2$
CH_3	0·39 0·54	0·93	18·18

21. *p*-Dimethylaminoazobenzol.

0·4182 *g* Substanz gaben nach 6 Stunden 0·1171 *g* Jodsilber;
nach weiteren 6 Stunden........... 0·1140 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$
CH_3	1·78 1·74	3·52	13·33

Digitized by Google

22. *o*-Dimethylaminoanisidin.

OCH_3

—$N(CH_3)_2$.

0·3811 *g* Substanz gaben in 2 Stunden 0·6013 *g* Jodsilber;
nach weiteren 10 Stunden .... 0·0333 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{13}NO$ (O) CH_3	Berechnet für $C_9H_{13}NO$ (O)CH_3+(N)CH_3
CH_3	10·06 0·56	10·62	9·93	29·86

Bei dieser Substanz zeigt es sich deutlich, daß die Anwesenheit von Methyl am Stickstoff, auch wenn dieses Methyl abspaltet, die Bestimmung von gleichzeitig vorhandenem Methoxyl nach der Methode von Zeisel nicht hindert, sobald die Geschwindigkeit der Reaktion eine gewisse Grenze nicht überschreitet. In der ersten zweistündigen Kochperiode entspricht die gefundene Menge Methyl innerhalb der Fehlergrenze dem theoretischen Wert von an Sauerstoff gebundenem Methyl, in der folgenden, fünfmal so langen Periode wird wieder Jodsilber abgeschieden; daß Hydroxyl in *o*-Stellung einen beschleunigenden Einfluß ausübt auf die Abspaltung von Methyl am Stickstoff insofern, als diese hier schneller erfolgt als bei Dimethylanilin, ist sehr wahrscheinlich, läßt sich jedoch aus dem Versuche nicht nachweisen.

23. *m*-Dimethylaminophenol.

0·3863 *g* Substanz gaben in 15 Stunden 0·0585 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}NO$
CH_3	0·97	21·90

Digitized by Google

24. Methyldiphenylamin.

0·4419 *g* Substanz gaben in 2 Stunden 0·2587 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}N$
CH_3	3·74	8·20

Bei dieser Verbindung wird also in der für eine normale Methoxylbestimmung durchschnittlich erforderlichen Zeit mehr als 45% des an Stickstoff gebundenen Methyls abgespalten; würde ein methoxylhaltiges Derivat des Methyldiphenylamins zur Untersuchung gelangen, so würden bei der Zeisel'schen Methode selbstverständlich ganz unbrauchbare und irreführende Resultate erhalten werden. Es sei noch bemerkt, daß die Silberjodidausscheidung schon nach 9 Minuten eintritt, also auch in ungefähr der gleichen Zeit, die bei Methoxyl erfahrungsgemäß das Kochen dauern muß, ehe sich die Silberlösung trübt. Der »auflockernde« Einfluß des Phenyls, der sich bei Methylanilin und Dimethylanilin in geringem Maße geltend macht, ist hier außerordentlich stark.

25. Rhodamin,

CO
C_6H_4 O $N(CH_3)_2$
C_6H_3
C O
C_6H_3
$N(CH_3)_2$,

gibt bei siebenstündigem Kochen keine Spur Jodsilber.

26. *m*-Dimethylamino-*p*-Oxybenzoesäuremethylester Chlorhydrat [Dimethylorthoform neu] (Prof. Einhorn).

$N(CH_3)_2HCl$
CH_3CO_2—⟨ ⟩—OH.

0·3041 *g* Substanz gaben in 2 Stunden 0·2990 *g* Jodsilber;
in weiteren 10 Stunden .... 0·0542 *g* »

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}NO_3Cl$ (O) CH_3	Berechnet für $C_{10}H_{14}NO_3Cl$ (O) CH_3 + (N) CH_3
CH_3	6·27 1·14	7·41	6·48	19·43

27. Carbonyl-*n*-Monomethylorthoform neu (Prof. Einhorn).

NCH_3, CO, CH_3CO_2, O

0·2528 *g* Substanz gaben in 2 Stunden 0·2929 *g* Jodsilber; in weiteren 12 Stunden .... 0·0343 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$ (O) CH_3	Berechnet für $C_{10}H_9NO_4$ (O) CH + (N) CH_3
CH_3	7·39 0·86	8·25	7·25	14·50

28. *m*-Äthylamino-*p*-Oxybenzoesäuremethylester [Monoäthylorthoform neu] (Prof. Einhorn).

$N(C_2H_5)H$, CH_3CO_2, OH, CH_3CO_2

0·2052 *g* Substanz gaben nach 2 Stunden 0·2493 *g* Jodsilber; nach weiteren 9 Stunden nur mehr minimale Spuren.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3$ (O) CH_3
CH_3	7·75	7·69

Digitized by Google

II. Naphtalinderivate.

29. α-Methylacetnaphtalid.

0·3403 *g* Substanz hatten nach sechsstündigem Kochen nur eine sehr geringe Menge Niederschlag gegeben; es wurden hierauf 2 *cm*³ Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1·9 zugesetzt; nach 12 Stunden hatten sich 0·0537 *g* Jodsilber ausgeschieden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO$
CH_3	1·01	7·45

Hieraus ergibt sich für α-Methylnaphtylamin:

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$
CH_3	1·28	9·55

30. α-Dimethylaminonaphtalin.

0·3989 *g* Substanz gaben nach 2 Stunden 0·0380 *g* Jodsilber; nach weiteren 12 Stunden.......... 0·2360 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$
CH_3......	{0·61, 3·77} 4·38	17·55

31. β-Dimethylaminonaphtalin.

0·3870 *g* Substanz gaben nach 14 Stunden 0·0499 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}N$
CH_3.......	0·82	17·55

Digitized by Google

III. Anthracenderivate.

Die in die Untersuchung einbezogenen Anthrachinonabkömmlinge verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Duisberg in Elberfeld. Da es sich zeigte, daß dieselben infolge der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure verharzen, wurden stets 2 *cm*^{3} Essigsäureanhydrid zugesetzt, was aber die Harzbildung nicht vollkommen zu verhindern vermochte; es ist sehr wahrscheinlich, daß die Abspaltung von Methyl durch die Bildung von kompakten Harzklumpen, die sogar gelegentlich Anlaß zum Bruche der Kochkölbchen wurde, in einzelnen Fällen unter dem Betrage geblieben ist, der zur Beobachtung gelangt wäre, wenn dieser Übelstand sich nicht eingestellt hätte.

32. α-Methylaminoanthrachinon.

$NHCH_3$
CO
CO

0·3501 *g* Substanz gaben in 5 Stunden 0·0786 *g* Jodsilber;
in weiteren 5 Stunden .... 0·0795 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_9NO_2$
CH_3	{1·43, 1·45} 2·88	6·33

33. α-Dimethylaminoanthrachinon.

$N\langle^{CH_3}_{CH_3}$
CO
CO

0·1987 *g* Substanz gaben in 8 Stunden 0·0618 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_2$
CH_3	1·80	11·95

Digitized by Google

34. Sym. 1-5-Dimethyldiaminoanthrachinon.

NH CH$_3$

CO

CO

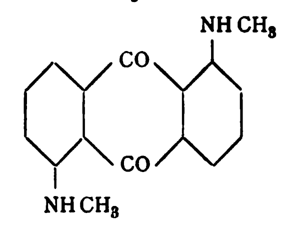
NH CH$_3$

0·1335 *g* Substanz gaben in 5 Stunden 0·0508 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
CH_3	2·43	11·28

35. Sym. 1-8-Dimethyldiaminoanthrachinon.



0·1571 *g* Substanz gaben in 6 Stunden 0·0823 *g* Jodsilber;
in weiteren 12 Stunden .... 0·0814 *g* »
» » 7 » .... 0·0192 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$
CH_3	3·34 3·30 0·78	7·42	11·28

36. 1-5-Tetramethyldiaminoanthrachinon.

N(CH$_3$)$_2$

CO

CO

N(CH$_3$)$_2$

Digitized by Google

0·1710 *g* Substanz gaben in 8 Stunden 0·1114 *g* Jodsilber;
in weiteren 4 Stunden .... 0·0156 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{18}N_2O_2$
CH_3	$\left\{\begin{matrix}4\cdot16\\0\cdot58\end{matrix}\right\}$ 4·74	20·41

IV. Benzopyrrolderivate.

37. Pr-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl, 2-Methylen-Indolin Jodhydrat (Prof. K. Brunner),

gibt bei siebenstündigem Kochen keine Spur eines Niederschlages.

38. Pr-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Benzyliden-Indolin Jodhydrat (Prof. K. Brunner).

0·6640 *g* Substanz gaben in 7 Stunden 0·0226 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{20}NJ$
CH_3	0·22	2·99

Digitized by Google

39. Pr-1^{n}-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon
(Prof. K. Brunner).

$C(CH_3)_2$ — CO — N — CH_3

Die Substanz gibt nach längerem Kochen eine Abscheidung von Jodsilber, doch konnte die Bestimmung infolge eines Unfalles nicht zu Ende geführt und wegen Mangels an Substanz leider auch nicht wiederholt werden.

40. Methylcarbazol.

N — CH_3

0·4008 *g* Substanz gaben in 2 Stunden 0·0589 *g* Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden .... 0·1904 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{11}N$
CH_3	0·94 3·09	4·03	8·29

V. Pyrazolderivate.

41. 1-Phenyl-2, 3-Dimethylpyrazolon (Antipyrin).

C_6H_5—N—CO—CH
CH_3—N———C—CH_3

Nach siebenstündigem Kochen war nicht die geringste Trübung der Silberlösung zu bemerken.

Digitized by Google

42. 1-Phenyl-2, 3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon
(Pyramidon).

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-CO-C-N=(CH_3)_2 \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-N\text{———}C-CH_3 \end{array}$$

0·3250 *g* Substanz gaben in 2 Stunden 0·1362 *g* Jodsilber;
in weiteren 6 Stunden .... 0·3277 *g* »
» » 9 » .... 0·1828 *g* »

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O$ 2 CH_3
CH_3	2·67 6·43 3·59	12·69	11·27

43. Tetramethylammoniumjodid

gibt nach zwölfstündigem Kochen keine Spur eines Niederschlages.

44. Dimethylbenzylamin

gab in 6 Stunden keine Trübung der Silberlösung. Als nach Zusatz von 2 cm^3 Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1·9 noch weitere 4 Stunden gekocht wurde, blieb diese auch vollkommen klar.

Die vorstehend mitgeteilten Ergebnisse gestatten bereits, ein beiläufiges Urteil darüber zu gewinnen, welche der untersuchten Substanzen ihr an Stickstoff gebundenes Alkyl leicht, welche schwerer und welche gar nicht durch konstant siedende Jodwassserstoffsäure abspalten lassen; wenn jedoch die Haftfestigkeit des Alkyls in ihrer Abhängigkeit von der Struktur der Substanzen einem genaueren Vergleich unterzogen werden soll, so ist es notwendig, die in jedem einzelnen Falle in einer bestimmten Zeit (t = Stunden) durch Jodwasserstoff abgespaltene Menge des Alkyls in Prozenten des überhaupt vorhandenen auszudrücken. Dies ist in folgender Tabelle geschehen.

Digitized by Google

	t	%	t	%	t	%
I. Benzolderivate						
1. Methylanilin	16 1/2	3·4	—	—	—	—
2. Dimethylanilin	11 1/2	3·9	22 1/2	6·2	—	—
3. *p*-Bromdimethylanilin	6	2·5	—	—	—	—
4. Nitrosodimethylanilin	5	7·5	6	9·5	—	—
5. Äthylanilin	5	0·0	—	—	—	—
6. Diäthylanilin	6	0·0	—	—	—	—
7. Monoäthyl-*o*-Toluidin	10	0·0	—	—	—	—
8. *o*-Dimethylaminobenzaldehyd	—	?	—	—	—	—
9. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd	6	31·1	—	—	—	—
10. Methylanthranilsäure	6	28·1	12	42·7	52*	72·1
11. Äthylanthranilsäure	5	5·5	17	21·0	—	—
12. *m*-Methylaminobenzoesäure	11	19·1	—	—	—	—
13. Dimethylanthranilsäure	7	17·5	24	49·2	48	68·7
14. Diäthylanthranilsäure	6	0·0	—	—	—	—
15. *m*-Dimethylaminobenzoesäure	3 3/4	5·0	—	—	—	—
16. *p*-Dimethylaminobenzoesäure	3 1/4	9·7	7 1/2	21·3	24	52·3
17. *p*-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure	8	2·9	11	4·7	—	—
18. Tetramethyl-*p*-Diaminobenzophenon	7	14·4	20	24·2	—	—
19. Tetramethyl-*p*-Diaminodiphenylmethan	7	1·4	13	2·7	—	—
20. Tetramethyl-*p*-Diaminotriphenylmethan	7	2·1	13	5·1	—	—
21. Dimethylaminoazobenzol	6	13·5	12	26·8	—	—
22. *o*-Dimethylaminoanisidin	—	?	—	—	—	—
23. *m*-Dimethylaminophenol	15	4·4	—	—	—	—
24. Methyldiphenylamin	2	45·7	—	—	—	—

* Zusatz von Jodwasserstoff, spez. Gew. 1·9.

Digitized by Google

	t	%	t	%	t	%
25. Rhodamin	7	0·0	—	—	—	—
26. *m*-Dimethylamino-*p*-Oxybenzoesäuremethylester .	—	?	—	—	—	—
27. Carbonyl-*n*-Methylorthoform.................	—	?	—	—	—	—
28. Monoäthylorthoform....	11	Spur	—	—	—	—
II. Naphtalinderivate						
29. α-Methylaminonaphtalin.	—	—	12*	13·4	—	—
30. α-Dimethylaminonaphtalin	2	3·5	14	25·0	—	—
31. β-Dimethylaminonaphtalin	—	—	14	4·5	—	—
III. Anthracenderivate						
32. α-Methylaminoanthrachinon	5	22·6	10	45·5	—	—
33. α-Dimethylaminoanthrachinon	8	15·0	—	—	—	—
34. Sym. 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon	5	21·5	—	—	—	—
35. Sym. 1, 8-Dimethyldiaminoanthrachinon	6	29·6	18	58·8	25	65·8
36. 1, 5-Tetramethyldiaminoanthrachinon..........	8	20·4	12	23·2	—	—
IV. Benzopyrrolderivate						
37. *Pr*-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolin..	7	0·0	—	—	—	—
38. *Pr*-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Benzilidenindolin	7	7·3	—	—	—	—
39. *Pr*-1*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon	—	?	—	—	—	—
40. Methylcarbazol........	2	11·3	8	48·6	—	—

* Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure.

Digitized by Google

	t	%	t	%	t	%
V. Pyrazolderivate						
41. 1-Phenyl-2, 3-Dimethyl-pyrazolon	$6^1/_2$	0·0	—	—	—	—
42. 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-4-Dimethylaminopyrazolon	2	23·6	8	80·7	17	112·6
43. Tetramethylammonium-jodid	12	0·0	—	—	—	—
44. Dimethylbenzylamin ...	10	0·0	—	—	—	—

Die Fragezeichen in den Tabellen mußten statt der Prozente eingesetzt werden bei 8., weil in diesem Falle das gebildete Jodmethyl nur qualitativ nachgewiesen worden ist, bei 22., 26. und 27., weil dessen Menge summarisch mit dem in diesen Substanzen enthaltenen (OCH_3) bestimmt, daher der auf (N)CH_3 entfallende Anteil nicht genau ermittelt werden konnte. Diese Substanzen können aus diesem Grunde auch nicht bei der Diskussion der Resultate verwertet werden; dasselbe gilt auch von jenen Körpern, die von der Jodwasserstoffsäure noch in anderer Weise verändert werden als durch Jodalkylabspaltung, wie z. B. Ketone, Ketonsäuren etc.

Diskussion der Versuche.

1. Bedeutung der Ergebnisse für die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode.

Unter den 44 untersuchten Substanzen sind nur drei, welche durch die Art des Entstehens des Silberniederschlages nicht vorhandenes Methoxyl vortäuschen könnten: Methyldiphenylamin (24), *o*- und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (8, 9). Bei diesen erscheint die erste Trübung der Silberlösung in wenigen Minuten nach Beginn des Siedens und mit den

Digitized by Google

bekannten charakteristischen Erscheinungen, die bei Methoxylbestimmungen beobachtet werden; auch die Geschwindigkeit der Abspaltung ist groß. Bei der erstgenannten Substanz beträgt die in der normalen, zur Methoxylbestimmung erforderlichen Zeit abgespaltene Menge 45% des Gesamtgehaltes an $(N)CH_3$. Alle anderen Substanzen hingegen zeigen bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure das bereits von Goldschmiedt und Hönigschmid[1] geschilderte Verhalten: Die Silberlösung bleibt zunächst mindestens eine Stunde lang klar, um dann plötzlich die Doppelverbindung von Silberjodid und Silbernitrat in besonders schönen, langen Nadeln zur Ausscheidung zu bringen. Es ist dieses seinerzeit schon als Übersättigungserscheinung gedeutet worden.

Hans Meyer[2] hat vor kurzem im hiesigen Laboratorium dieselbe Erscheinung auch bei Äthoxylbestimmungen von Substanzen beobachtet, die merkwürdigerweise ihr Äthyl sehr schwer abgeben, so daß dieselbe nicht ausschließlich den Verbindungen mit »aufgelockertem« Methyl am Stickstoff, sondern auch jenen mit schwer abspaltbarem Äthyl am Sauerstoff eigentümlich ist.

Aber auch unter den übrigen untersuchten Verbindungen sind einige, welche zu Irrtümern Veranlassung geben können, wenn etwa ein Methoxylderivat derselben zur Analyse käme. In einem solchen Falle würde selbstverständlich der bis zur Klärung der Silberlösung abgespaltene Anteil ihres $(N)CH_3$-Gehaltes auch als $(O)CH_3$ berechnet werden und der dadurch entstehende Fehler wäre groß genug, um die Ermittlung der richtigen Formel unmöglich oder zumindestens unsicher zu machen; dieser Fall würde sich ergeben außer bei den schon genannten Substanzen bei Methylanthranilsäure, Dimethylanthranilsäure, bei den untersuchten Anthrachinonderivaten, bei Methylcarbazol und Pyramidon, während die übrigen unter der gleichen Voraussetzung bei der Methoxylbestimmung Ergebnisse liefern würden, die die gewöhnlichen Fehlergrenzen kaum überschreiten dürften.

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 718 (1903).

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 262 (1906), und nachstehende Abhandlung.

Digitized by Google

2. Einfluß der Struktur auf die Haftfestigkeit des Alkyls.

Busch, Goldschmiedt und Hönigschmid, dann Decker haben gezeigt, daß gewisse Atomgruppierungen im Zusammenhange mit alkyltragendem Stickstoff eine »auflockernde« Wirkung auf die Stabilität des Alkyls ausüben. Es kann nun keinem Zweifel unterliegen, daß auch noch andere Struktureigentümlichkeiten denselben Effekt herbeiführen können. So vermag der Benzolkern schon vermöge seiner negativen Natur die Haftfestigkeit eines oder zweier an dasselbe Stickstoffatom gebundener Methyle, wenn auch nur in geringem Maße, zu vermindern [Methylanilin (1) und Dimethylanilin (2)]; der Zutritt eines zweiten Benzolrestes in das Ammoniakmolekül steigert die Wirkung um ein Vielfaches, denn, wie aus der Tabelle zu ersehen, verliert Methylanilin in 16 Stunden nur 3·4%, Methyldiphenylamin aber schon in 2 Stunden 45·7% seines Gehaltes an Methyl.

Bei den analogen Äthylderivaten des Anilins vermag Jodwasserstoff vom Siedepunkt 127° kein Äthyl abzuspalten.

Der Einfluß des Benzolkernes zeigt sich auch bei dem Tetramethyldiaminodiphenylmethan und noch mehr bei dem Tetramethyldiaminotriphenylmethan (19, 20).

Der Naphtalinkern ist auch von Einfluß, doch in sehr verschiedenem Grade, je nachdem der Methylaminorest, beziehungsweise Dimethylaminorest in α- oder in β-Stellung sich befindet (29, 30, 31).

3. Einfluß der Substituenden.

Tritt in ein Alkylaminoderivat des Benzols ein negativer Substituend ein, so wird die Abspaltung des Alkyls mehr oder weniger beschleunigt, bei gleicher relativer Stellung wurde in der Parareihe ein wachsender Einfluß in nachstehender Reihenfolge der Substituenden konstatiert:

$$Br, COC_6H_4COOH(o), NO, —CO—, COOH, COH,$$

wobei allerdings zu berücksichtigen wäre, daß mehrere der in Betracht kommenden Verbindungen im Verlaufe des Versuches durch die Jodwasserstoffsäure verändert werden (3, 17, 4, 18, 16, 9).

Digitized by Google

4. Einfluß der Anzahl der Alkyle am Stickstoff.

Methylanilin (1) spaltet mit geringerer Geschwindigkeit ab als Dimethylanilin (2).

α-Methylaminonaphtalin (29) spaltet mit geringerer Geschwindigkeit ab als α-Dimethylaminonaphtalin (30).

Methylanthranilsäure (10) spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als Dimethylanthranilsäure (13).

Äthylanthranilsäure (11) spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als Diäthylanthranilsäure (14).

α-Methylaminoanthrachinon (32) spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als α-Dimethylaminoanthrachinon (33).

Sym. 1, 5-Dimethyldiaminoanthrachinon spaltet mit größerer Geschwindigkeit ab als sym. 1, 5-Tetramethyldiaminoanthrachinon.

Es zeigt sich daher, daß der Eintritt eines zweiten Methyls in ein Arylamin bewirkt, daß die durchschnittliche Labilität der beiden Methyle kleiner wird, hingegen findet das Entgegengesetzte statt, wenn das Aryl negativ substituiert ist.

5. Einfluß der Größe des Alkyls.

In allen Fällen, wo analoge Methyl- und Äthylaminoderivate zur Untersuchung gelangten, erwies sich Äthyl als viel fester am Stickstoff haftend wie Methyl; es ist auch schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß Jodwasserstoff (Siedepunkt 127°) Äthyl- und Diäthylanilin nicht anzugreifen vermag; tritt aber in den Kern der genannten Basen ein negativer Substituend ein, so macht dieser seinen sub 3 erörterten beschleunigenden Einfluß geltend und die Bildung von Jodmethyl gelangt zur Beobachtung — immer aber bleibt die Geschwindigkeit der Reaktion hinter jener der analogen Methylverbindung zurück. Siehe die Versuche 1 und 5, 2 und 6, 10 und 11, 13 und 14, in welchen letzteren ein kombinierter Einfluß sich verfolgen läßt: Äthylanilin gibt bei der üblichen Behandlung kein Jodäthyl, in der Äthylanthranilsäure zeigt sich die sub 3 konstatierte Beschleunigung durch die Carboxylgruppe, denn diese Säure spaltet Alkyl ab; Diäthylanthranilsäure hingegen gibt

Digitized by Google

erst auf Zusatz von rauchender Jodwasserstoffsäure eine Reaktion, weil die durch die Carboxylgruppe bewirkte »Auflockerung« durch das an den Stickstoff getretene zweite Äthyl zurückgedrängt wird im Sinne der Darlegungen sub 4.

6. Einfluß der relativen Stellung der Substituenden.

Methylanthranilsäure (10) gibt Jodmethyl schneller ab als *m*-Methylaminobenzoesäure (12).

Dimethylanthranilsäure (13) gibt Jodmethyl schneller ab als *m*-Dimethylaminobenzoesäure (15).

p-Dimethylaminobenzoesäure (16) gibt Jodmethyl schneller ab als *o*- und *m*-Dimethylaminobenzoesäure.

Wenn es gestattet ist, aus diesen vereinzelten Beobachtungen einen verallgemeinernden Schluß zu ziehen, so könnte man die Meinung aussprechen, daß negative Substituenden in *p*-Stellung den größten, in *m*-Stellung den kleinsten Einfluß ausüben, doch scheint mir ersteres weiterer Bestätigung zu bedürfen.

Sehr bedeutend unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Methylabgabe in α- und β-Dimethylaminonaphtalin (30, 3). Ersteres verliert in der gleichen Zeit mehr als viermal so viel seines Methyls wie das isomere β-Derivat.

7. Sonstige Einflüsse der Struktur.

Methyldiphenylamin (24) gibt in der gleichen Zeit viermal so viel Methyl ab wie das ihm so nahestehende, sich nur durch die Diphenylbindung unterscheidende Methylcarbazol (40).

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß, während Antipyrin (41), in üblicher Weise behandelt, in 6 Stunden keine Trübung der Silberlösung bewirkt, sein Dimethylaminoderivat [Pyramidon] (42) in 2 Stunden nahezu ein Viertteil seines Methyls abgibt und daß man bei andauerndem Kochen schließlich nicht nur vollständige Entmethylierung der Seitenkette, sondern auch einen Teil des $(N)CH_3$ des Kernes zur Abspaltung bringen kann. Es scheint daraus hervorzugehen, daß die durch die Reaktion entstehende $-NH_2$-Gruppe in diesem Fall einen

Digitized by Google

»auflockernden« Einfluß ausübt.[1] Es sei darauf hingewiesen, daß im Antipyrin die —NCH_3-Gruppe in einem jener Atomkomplexe sich befindet, wie sie in den Busch'schen Substanzen mit beweglichem Methyl vorliegen, während die —$N(CH_3)_2$-Gruppe des Pyramidons die Struktureigentümlichkeit zeigt, welche auch den von Goldschmiedt und Hönigschmid untersuchten Substanzen zukommt.

[1] Für diese Auffassung spricht auch dei Umstand, daß Nitrosodimethylanilin, welches durch Jodwasserstoff doch gewiß verhältnismäßig schnell zu Dimethyl-*p*-Phenylendiamin reduziert wird, eine im Vergleiche zu Dimethylanilin bedeutende Beschleunigung der Methylabspaltung erfährt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Methyläthylacetaldehyd und einige Kondensationsprodukte desselben

von

Viktor Neustädter.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 5. Juli 1906.)

Nach dem Verhalten der Aldehyde bei ihrer Kondensation unterscheidet Lieben[1] drei Gruppen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß das C-Atom, welches unmittelbar an die Aldehydkette CHO gebunden ist, bei den Aldehyden

der ersten Gruppe mit H_2 (oder H_3)
» zweiten » » H
» dritten » » — H gar nicht

verbunden ist.

Von den Aldehyden der zweiten Gruppe ist bisher nur der Isobutyraldehyd genauer untersucht worden.[2]

Ein zweites Glied dieser Gruppe, und zwar das allernächste Homologe dieses Aldehydes ist der Methyläthylacetaldehyd. Nach den Schlüssen, die man in homologen Reihen erfahrungsgemäß zu ziehen berechtigt ist, war zu erwarten, daß

---

1 Monatshefte für Chemie, *22*, 299 (1901).

2 Ebenda, *19*, 355 ff. (1898). (Franke und Kohn L.), Vergl. auch Pfeiffer; Ber., *5*, 699, Urech; Ber., *12*, 191; *12*, 1744; *13*, 483 und 590; Fossek: Monatshefte für Chemie, *2*, 614, und *4*, 663; Franke: Monatshefte für Chemie, *17*, 85 und 666; Brauchbar: Monatshefte für Chemie, *17*, 637; Brauchbar und Kohn: Monatshefte für Chemie, *19*, 16.

Digitized by Google

sich dieser Aldehyd kondensierenden Agenzien gegenüber genau so verhalte wie der analog konstituierte Isobutyraldehyd.[1]

---

[1] Da der Isobutyraldehyd (Dimethylacetaldehyd) einige Besonderheiten in seinem Verhalten bei der Kondensation zeigt, was hauptsächlich darin hervortritt, daß sein Aldol mit einem Molekül Aldehyd sich zu $C_{12}H_{24}O_3$ vereinigt, einem Körper, der als mono-isobuttersaurer Ester des dem Aldol entsprechenden Octoglycoles erkannt wurde, schien mir die Untersuchung der Kondensation des mit dem Isobutyraldehyd ganz gleichartig konstituierten Methyläthylacetaldehydes ein hervorragendes Interesse zu bieten. Ich habe deshalb schon vor drei Jahren Herrn Otto Levit in meinem Laboratorium aufgefordert, diese Untersuchung vorzunehmen.

Herr Levit beobachtete, daß Methyläthylacetaldehyd viel schwerer zu kondensieren ist als Isobutyraldehyd; er erhielt das zu erwartende Aldol, das Glycol unter gleichzeitiger Bildung von Methyläthylessigsäure, aber den erwarteten Ester $C_{15}H_{30}O_3$ erhielt er zu meiner Überraschung nicht. Dies negative Resultat schien mir eine neuerliche experimentelle Überprüfung zu erfordern, ehe es als feststehend angesehen werden konnte, und ich verschob daher die Veröffentlichung der Arbeit des Herrn Levit, da eine vorzeitige Veröffentlichung den bisher erlangten Einblick in die Vorgänge der Aldehydkondensation, wie ich sie (Monatshefte für Chemie, *22*, 289 [1901]) zusammengefaßt habe, eher zu verwirren als zu fördern geeignet schien. Herr Neustädter hat nun die Kondensation des Methyläthylacetaldehydes neuerdings untersucht und hat dabei den erwarteten Ester $C_{15}H_{30}O_3$ in der Tat erhalten.

Es wird genügen, aus Herrn Otto Levit's Arbeit einige Resultate anzuführen, die, insoweit sie mit denen Neustädter's wenigstens annähernd zusammenfallen, eine immer erwünschte Bestätigung dafür bieten oder die einen selbstständigen Wert haben, weil sie in Neustädter's Arbeit nicht enthalten sind.

Die Darstellung des Methyläthylacetaldehydes hat Levit durch trockene Destillation von Calciumformiat mit dem Calciumsalz der Methyläthylessigsäure (gewonnen aus Methyläthylmalonsäure) ausgeführt und gibt den Siedepunkt bei 91·2° unter 746·5 *mm* Druck an. Ausbeute 15% der berechneten Menge. Da Levit seinen Aldehyd nur durch fraktionierte Destillation gereinigt hat, möchte ich es für wahrscheinlich halten, daß sein Aldehyd minder rein war wie der von Neustädter nach Claisen's Methode gewonnene.

Für das Oxim $C_5H_{10}NOH$ des Aldehydes gibt Levit den Siedepunkt 158° an. Das Aldol wurde durch anhaltendes Erhitzen des Aldehydes mit festem Kaliumcarbonat erhalten. Es siedet sub 15 *mm* bei 120 bis 122°. Für das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$, das durch Einwirkung von alkoholischem Kali gewonnen wurde, wird der Siedepunkt mit 138° sub 10 *mm* angegeben. Zugleich entstand Methyläthylessigsäure, deren Silbersalz die für dieses Salz charakteristische Löslichkeit zeigte. Auch das Diacetat des Glycoles wurde dargestellt.

Ad. Lieben.

Digitized by Google

Um diese Erwartung zu bestätigen, stellte Herr Hofrat Lieben mir die Aufgabe, diesen Aldehyd nochmals eingehender zu untersuchen. Es war aber auch sonst noch ein Interesse, welches die Untersuchung des Methyläthylacetaldehydes wünschenswert erscheinen ließ.

Es hatten nämlich vor einigen Jahren in diesem Laboratorium Lederer,[1] Rosinger,[2] Morgenstern[3] und Kohn L.[4] Kondensationsversuche mit Valeral ausgeführt, das sie durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols erhielten. Da aber der letztere ein Gemisch vorstellt, das neben dem Isoamylalkohol zu etwa 13% das Sekundärbutylcarbinol enthält, so konnte man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß nicht nur in dem verwendeten Valeral auch Methyläthylacetaldehyd enthalten war, sondern auch, daß er die in jenen Arbeiten beschriebenen Kondensationen mitgemacht habe. Meine Aufgabe lief infolgedessen auch darauf hinaus, die Richtigkeit dieser Annahme zu beweisen und zu zeigen, daß auch synthetisch dargestellter, reiner Methyläthylacetaldehyd die in jenen Arbeiten beschriebenen Kondensationsprodukte oder richtiger ihre Isomeren liefert.

Durch die folgenden Ausführungen glaube ich den Beweis sowohl hiefür als auch für sein dem Isobutyraldehyd analoges Verhalten erbracht zu haben. Doch kann ich gleich hier anführen, daß der Methyläthylacetaldehyd, was die Leichtigkeit ihn zur Kondensation zu bringen anbetrifft, weit hinter dem Isobutyraldehyd und dem Valeral zurücksteht.

Da der Methyläthylacetaldehyd nicht käuflich ist, so mußte ich mich zunächst nach geeigneten Darstellungsmethoden umsehen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 544 (1901).

[2] Ebenda, *22*, 545 ff. (1901).

[3] Ebenda, *24*, 579 (1903).

[4] Ebenda, *17*, 126 ff. (1896) und *18*, 203 ff. (1897).

Digitized by Google

A. Darstellungsmethoden des Methyläthylacetaldehydes.

I. Darstellung desselben durch Oxydation des Methyläthylcarbincarbinols und Synthese des letzteren, vom Methyläthylketon ausgehend.

Da in der Literatur unter den bisher bekannten Wegen, den Methyläthylacetaldehyd darzustellen,[1] außer der vornehmlich von Lieben angewandten Methode[2] der trockenen Destillation des entsprechenden fettsauren Salzes mit Formiat kein einziger sich findet, der die Darstellung größerer Mengen Aldehydes leicht ermöglicht, versuchte ich einen Weg einzuschlagen, auf dem ich noch bessere Ausbeuten zu erhalten hoffte, als sie durch trockene Destillation erhalten werden. Wie weit sich meine Hoffnung erfüllt hat, werde ich im experimentellen Teile angeben.

Der Weg, den ich bei meiner Darstellungsweise befolgte, ist kurz folgender:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CO \xrightarrow{H_2} \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CHOH \xrightarrow{HBr} \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CHBr$$

$$\xrightarrow{Mg + H.CHO + H_2O} \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CH.CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7}$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CH.CHO.$$

Experimentelles.

1. Darstellung des sekundären Butylalkohols.

Für die Darstellung dieses Alkohols diente Methyläthylketon (Kahlbaumpräparat), das ich nach den Angaben von

---

[1] Centralbl., 1902, *1*, 412; Monatshefte für Chemie, *3*, 123; ebenda, *7*, 56; ebenda, *21*, 682; Ber. d. D. chem. Ges., *10*, 705.

[2] Ann. d. Chem. u. Pharm., *158*, p. 146 ff., u. *159*, p. 70 ff.

Digitized by Google

Norris und Green[1] reduzierte, indem es in ätherischer Lösung über Wasser geschichtet und der Einwirkung des Wasserstoffes ausgesetzt wurde, der durch das Dreifache der theoretisch berechneten Menge Natriums entwickelt wurde. Nach beendeter Reduktion wurde ausgeäthert, getrocknet und destilliert, wodurch das Methyläthylcarbinol bei 98 bis 99° C. siedend in 75prozentiger Ausbeute erhalten wurde.

Als Nebenprodukt erhielt ich Methyläthylpinakon.

2. Darstellung des sekundären Butylbromides.

Das Methyläthylcarbinol wurde nun in sein Bromid (Brom-2-butan) umgewandelt, indem es mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure behandelt wurde. Da die Reaktion jedoch auch im umgekehrten Sinne verlaufen kann

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CHOH+HBr \rightleftarrows \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CHBr+H_2O$$

wurde ein großer (zirka fünffacher) Überschuß von Bromwasserstoffsäure angewendet und unter Druck 6 Stunden hindurch auf 105 bis 110°C. erhitzt. So erhielt ich schließlich nach dem Ausäthern und Trocknen das sekundäre Butylbromid als eine bei 89° C. siedende, wasserhelle Flüssigkeit. Ausbeute 86 %.

3. Darstellung von Sekundärbutylcarbinol.

Nach Grignard[2] wirkt bekanntlich Magnesium auf Halogenalkyle bei Gegenwart von Äther unter Bildung von Magnesiumhalogenalkylen ein. Läßt man nun auf letztere nach Tissier[3] Formaldehyd einwirken, so lagert sich dieser einfach an und liefert eine Verbindung, die, mit Wasser zersetzt, den um ein C-Atom reicheren Alkohol liefert.

In meinem Falle wäre der Verlauf der Reaktion daher folgender:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CHBr+Mg = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CHMgBr$$

---

[1] Zentralbl., 1901, *2*, 1113.

[2] Compt. rend., *170*, 1322 bis 1324.

[3] Ebenda, *134*, 107 und 108.

Digitized by Google

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CHMgBr + H.CHO = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH.C\!\!<\begin{matrix}OMgBr\\H_2\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH.C\!\!<\begin{matrix}O\boxed{MgBr}\\H_2\end{matrix} + H\boxed{OH} =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.OH + Mg\!\!<\begin{matrix}Br\\OH.\end{matrix}$$

Was die experimentelle Ausführung anbelangt, hielt ich mich im wesentlichen an die Angaben Rainer's[1] und erhielt so das sekundäre Butylcarbinol in $57^0/_0$iger Ausbeute (auf das Bromid berechnet).

4. Darstellung des Methyläthylacetaldehydes durch Oxydation des sekundären Butylcarbinols.

Zur Gewinnung dieses Aldehydes diente die allgemeine Lieben-Zeisel'sche Methode:[2] Oxydation des entsprechenden Alkohols durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure unter Anwendung von nur der Hälfte der berechneten Menge Oxydationsgemisches, wodurch die Gefahr einer weiter als bis zum Aldehyd gehenden Oxydation möglichst eingeschränkt wird.

Das Oxydationsgemisch wurde durch einen Tropftrichter heiß zu dem in einem Kolben befindlichen Alkohol nicht zu langsam zutropfen gelassen. (Zu rasch jedoch darf das Oxydationsgemisch nicht zufließen, weil sonst, wie sich gezeigt hat, der Aldehyd doch leicht weiter oxydiert und mit Methyläthylketon verunreinigt erhalten wird. Von diesem ist der erstere nur sehr schwer, durch Destillation fast gar nicht zu trennen.) Der Kolbeninhahlt selbst wurde im Ölbad auf 105 bis 110° C. gehalten, damit der gebildete, bei 91° C. siedende Aldehyd sofort abdestillieren könne und nicht etwa weiter oxydiert werde.

---

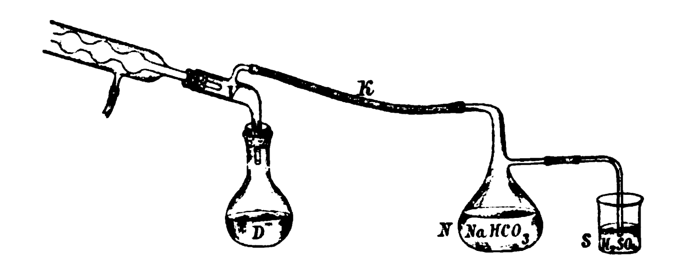
1 Monatshefte für Chemie, *25*, 1037 (1904).

2 Ebenda, *4*, 14 (1883).


Digitized by Google

Nachdem der Aldehyd von dem mitübergegangenen Wasser getrennt worden war, wurde er mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf unter Anwendung eines Glinsky'schen Dephlegmators öfter fraktioniert. Endlich ging bei 90 bis 92° C. der Methyläthylacetaldehyd als farblose, sehr leicht bewegliche, charakteristisch riechende Flüssigkeit über.

Zum Schutze des Aldehydes vor dem Sauerstoff der Luft wurde jedesmal in einer Kohlensäureatmosphäre destilliert. Dabei wurde sowie bei allen folgenden Destillationen des Aldehydes nicht etwa kontinuierlich Kohlensäure durch den Apparat geleitet, weil dadurch wegen der Flüchtigkeit des Aldehydes Substanzverlust zu befürchten war, sondern der Apparat wurde zunächst mit Kohlensäure gefüllt und dann auf Dr. Franke's Vorschlag mit folgendem Apparat verschlossen:



Derselbe reguliert die durch Temperaturänderungen im Destillierapparat entstehenden Druckschwankungen sehr exakt, und zwar derart, daß er entweder Kohlensäure aus letzterem entweichen läßt oder ihn mit Kohlensäure füllt. Seine Wirkungsweise ist leicht ersichtlich. Findet z. B. im Destillierkolben eine Volumkontraktion statt, so steigt aus dem Becherglas *S* verdünnte Schwefelsäure in den Kolben *N* und entwickelt mit der hier befindlichen Natriumbicarbonatlösung Kohlensäure, welche dann durch den Kautschukschlauch *K* in den Apparat strömt.

Digitized by Google

Das nach der Oxydation im Kolben zurückgebliebene sekundäre Butylcarbinol wurde nun herausdestilliert und einer nochmaligen Oxydation unterworfen, die genau nach der schon angegebenen Weise durchgeführt wurde. Nach etwa sechs Oxydationen gewann ich nur noch sehr wenig sekundäres Butylcarbinol zurück und hatte schließlich eine Menge Aldehydes zur Verfügung, die einer 52prozentigen Ausbeute (auf sekundäres Butylcarbinol berechnet) entsprach.

Allerdings war dieser Aldehyd, wie sich bei seiner Polymerisation zeigte, nicht ganz rein, sondern durch — wie zu erwarten war[1] — geringe Mengen Methyläthylketon verunreinigt, das bei zu rascher Oxydation des Carbinols leicht entsteht.

Mit den Resultaten dieser Methode nicht ganz zufrieden, sah ich mich in der Literatur um, ob sich eine zur Darstellung des Methyläthylacetaldehydes noch nicht ausprobierte, allgemeine Aldehydsynthese findet, welche gestattet, dieselben Mengen Aldehydes in kürzerer Zeit und billiger darzustellen, als der von mir beschriebene Weg es ermöglicht.

Eine solche Methode glaubte ich anfangs in der folgenden gefunden zu haben, was jedoch, wie gezeigt werden wird, nicht der Fall war.

II. Darstellung des Methyläthylacetaldehydes nach Bodroux.

Die Einwirkung von Orthoameisensäureäthylester auf magnesiumorganische Verbindungen in ätherischer Lösung liefert nach Bodroux[2] Aldehyde.

Zunächst entsteht dabei ein Acetal:

$$R-MgBr+C_2H_5O.CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}=R-CH\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}+Mg\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix},$$

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 372 und 373 (1898).

[2] Compt. rend., *138*, Nr. 11, 700.

Digitized by Google

das durch Verseifung mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd liefert:

$$R-C\begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ -H \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + H_2O = R.CHO + 2C_2H_5OH.$$

Ersetzt man in diesen Formeln R durch die Gruppe $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>CH-$, so ergeben sich die Gleichungen für den Verlauf der Darstellung des Methyläthylacetaldehydes.

Da nach Bodroux sich die Ausbeute in dem Maße vermindert, als der Kohlenstoffgehalt im Moleküle wächst, schlägt er vor, bei höherer Temperatur zu arbeiten und in diesem Falle dann natürlich statt des Äthers für die magnesiumorganische Verbindung ein höher siedendes Lösungsmittel, etwa Toluol, zu nehmen.

Ich studierte die Bereitung des Methyläthylacetaldehydes auf dem Wege, den obige Gleichungen kennzeichnen, sowohl in ätherischer als auch in Toluollösung, bekam aber in beiden Fällen nicht befriedigende Ausbeuten (kaum 10%), trotzdem ich mich strenge an die Vorschriften von Bodroux hielt. Daher darf ich mir wohl eine genauere Beschreibung dieser Methode ersparen.

Gerade während meiner Versuche, eine geeignete Darstellungsmethode für den Methyläthylacetaldehyd ausfindig zu machen, veröffentlichte Claisen[1] eine Methode, um Ketone $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>CO$ in die ein C-Atom mehr enthaltenden Aldehyde

[1] Ber. d. D. chem. Ges., *38,* 707.

Digitized by Google

$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>CH.CHO$ zu verwandeln.[1] Ich griff diese Methode auf und arbeitete sie für den Methyläthylacetaldehyd aus, da sie in ihrer ursprünglichen Form auch nur geringe Ausbeuten lieferte. Nun ist sie aber in der Form, wie ich sie in dieser Arbeit beschreiben werde, zur Darstellung des Methyläthylacetaldehydes die zur Zeit bequemste und geeignetste.

III. Darstellung des Methyläthylacetaldehydes nach Claisen.

Der Weg, den diese Methode befolgt, ist folgender:

1. Anlagerung von Natriumamid an das Keton:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>CO+NaNH_2=\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}ONa\\NH_2\end{matrix}$$

2. Kondensation dieses Additionsproduktes mit Monochloressigester unter Ammoniakaustritt:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}ONa\\NH_2\end{matrix}+CH_2Cl.CO.O.C_2H_5=$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}ONa\\CHCl.CO.O.C_2H_5\end{matrix}+NH_3$$

3. Bildung des β-Methyläthylglycidsäureesters durch Abspaltung von Chlornatrium:

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C<\begin{matrix}O\\CH\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}}COO.C_2H_5=$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>C\overset{O}{\frown}CH.CO.O.C_2H_5$$

---

[1] Gleichzeitig veröffentlichte auch Darzens (Compt. rend., 1904, Nr. 26, p. 1214 bis 1117) eine Methode zur Synthese der Aldehyde, die aber im wesentlichen mit der Methode von Claisen übereinstimmt. Nur verwendet Darzens statt Natriumamid als Kondensationsmittel Natriumäthylat. Dieses muß jedoch, wie sich bei meinen Versuchen herausstellte, frisch bereitet und ganz trocken sein, da sonst keine Einwirkung stattfindet.

Digitized by Google

4. Verseifung dieses Esters durch Natriumalkoholat zu:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> C\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown} CH.COONa$$

5. Darstellung der freien Glycidsäure durch verdünnte H_2SO_4:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> C\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown} CH.COOH \left(+Na_2SO_4\right)$$

6. Darstellung des Aldehydes durch CO_2-Abspaltung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> C\overset{O}{\diagup\!\!-\!\!\diagdown} CH\,\boxed{COO}\,H \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CH.CHO.$$

Experimentelles.

1. Darstellung des β-Methyläthylglycidsäureesters.

2 *g*-Mol. (= 144 *g*) Methyläthylketon und 2 *g*-Mol. (= 245 *g*) Monochloressigester[1] (Kahlbaumpräparate) wurden mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und in 500 cm^3 trockenen Äthers gelöst. In diese unter dem Rückflußkühler befindliche Lösung wurden etwas mehr als 2 *g*-Mol. (90 *g* statt 78 *g*) in einem trockenen Luftstrom gepulvertes Natriumamid (Kahlbaum) im Laufe eines halben Tages eingetragen. Unter heftiger Ammoniakentwicklung und Erwärmung trübte sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Kochsalz, wurde zuerst weiß, dann gelb und endlich nach $2^1/_2$ Tagen, denn so lange soll nach Claisen das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen bleiben, war der Kolbeninhalt jedenfalls durch verharztes Keton braun gefärbt. Nun wurde diese braun gefärbte Mischung auf Eis gegossen. (Hiebei trat ein eigenartiger, den Kleidern wochenlang anhaftender, unangenehmer Geruch auf.) Nach $^1/_2$stündigem Stehen waren zwei Schichten vorhanden: eine untere wässerige, ganz

[1] Cf. Anmerkung 1 auf p. 692.

Digitized by Google

dunkel rotbraun gefärbte und eine obere, ätherische, etwas hellere, in der sich der Ester der β-Glycidsäure befand.

Nachdem diese beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt worden waren, wurde die wässerige im Schacherlapparat ausgeäthert. Dieser ätherische Auszug, der etwa 20 *g* Glycidester enthielt, wurde mit der oberen Schicht vereinigt, dann zunächst mit gewöhnlicher, hierauf mit geschmolzener Pottasche getrocknet und endlich nach Abdestillieren des Äthers und unveränderten Ausgangsmaterials im Vakuum rektifiziert. Hiebei trat starkes Wallen der Flüssigkeit auf. Bei der ersten Destillation ging nach geringem Vorlauf (hauptsächlich Monochloressigester)[1] unter 15 *mm* Druck von 85 bis 88° C. eine schwach grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit über (im Destillierkolben hinterblieb ein zähflüssiger Rückstand), aus der bei der zweiten Destillation unter 11 *mm* Druck bei 83 bis 84° C. der erwartete Glycidester als farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit überdestillierte.

Ausbeute 125 *g*, i. e. 40% der theoretischen.

2. Darstellung des Natriumsalzes der β-Methyläthylglycidsäure.

Die berechnete Menge (18·2 *g*) Natriums wurde in der 15fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und dazu 125 *g* Glycidester gefügt. Dadurch entstand nur eine geringe Erwärmung und Trübung des Gemisches. Hierauf wurde die berechnete Menge Wassers (14·2 *g*) aus einer Bürette tropfenweise und unter Umschütteln des Kolbens zugesetzt, wodurch

[1] Wie sich bei meinen wiederholten Versuchen herausstellte, verläuft die Reaktion zwischen Natriumamid, Keton und Chloressigester niemals vollständig. Immer bleibt eine gewisse Menge Keton und Ester unverändert zurück. Vom Keton läßt sich das Reaktionsprodukt (Glycidester) wegen des beträchtlichen Unterschiedes der Siedepunkte (81°, beziehungsweise 199° unter gewöhnlichem Druck) leicht trennen. Nicht so jedoch vom Monochloressigester (Siedepunkt 145°). Ich konnte den letzteren nur durch sehr oftmaliges Destillieren im Vakuum von dem Glycidester trennen. Hiedurch Zeit- und Substanzverlust! Um dem auszuweichen, verwendete ich bei späteren Versuchen nicht die berechnete Menge Chloressigester, sondern etwas weniger (115 *g* statt 122·5 = 1 *g*-Mol.) und konnte so ohne Beeinträchtigung der Ausbeute schon nach der zweiten Destillation reinen Glycidester erhalten.

Digitized by Google

sich unter sehr starker Erwärmung des Kolbeninhaltes das Natriumsalz in der Regel als weißer, seidenglänzender, kristallinischer Niederschlag ausschied.

Bei dieser Operation darf das Wasser nur tropfenweise und unter Umschütteln zugefügt werden; denn als das einmal nicht geschah und die ganze Menge rascher zufließen gelassen wurde, trat eine solch heftige Wärmeentwicklung auf, daß der Kolbeninhalt zu sieden begann und das Natriumsalz teilweise herausgeschleudert wurde.

Sollte sich das Salz nicht weiß, sondern braun ausscheiden, wie mir das einmal geschah, so läßt es sich durch Umkristallisieren aus zirka 90prozentigem Alkohol von »heiß auf kalt« oder durch Ausfällen aus dieser Lösung mit trockenem Äther schön rein und weiß erhalten.

Durch Absaugen auf dem Nutschenfilter wurde das Salz von der Flüssigkeit getrennt, dann mit absolutem Alkohol und Äther nachgewaschen und etwa zwölf Stunden lang im Vakuumexsikkator stehen gelassen.

Ausbeute 115 *g*, i. e. 96 % der theoretischen.

3. Darstellung des Aldehydes durch CO_2-Abspaltung aus der freien β-Glycidsäure.

In einem weithalsigen Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurde das Natriumsalz mit der berechneten Menge 10prozentiger Schwefelsäure versetzt. Hiebei trat zuerst Lösung des Salzes ein und die Lösung färbte sich schwach gelblich. Mit einem Schlage nun trübte sich die vorher klare Lösung und gelbrote Kügelchen schwammen umher (offenbar aus der freien Glycidsäure bestehend), die sich bald auf der Schwefelsäure zu einer öligen Schichte vereinigten.

Nun wurde der Kolbeninhalt etwa eine halbe Stunde lang gekocht, während dessen sich reichlich CO_2 entwickelte und ein intensiver Aldehydgeruch auftrat. Um durch den Kohlensäurestrom mitgerissene Aldehydteilchen nicht zu verlieren, wurden erstens zwei Kugeln des Rückflußkühlers mit Glasperlen beschickt und zweitens wurde ein mit Bimsteinstücken und kaltem Wasser gefülltes U-Rohr an den Kühler angeschaltet,

Digitized by Google

das andrerseits mit dem früher erwähnten Franke'schen Sicherheitsapparate[1] verbunden war, um beim Auskühlen den Kolben wieder mit CO_2 zu füllen.

Nachdem die Kohlensäureabspaltung beendet war, schwamm der Aldehyd als gelbliche Schichte auf der Schwefelsäure. Von hier wurde er nun mit Wasserdampf herausdestilliert, wobei zuerst nur Aldehyd überging und erst während der letzten Partien auch etwas Wasser. Der durch häufiges Umleeren aus einem Gefäß ins andere bedingte Substanzverlust wurde dadurch vermieden, daß als Vorlage bei der Wasserdampfdestillation ein Tropftrichter verwendet wurde. In diesem war nun der Aldehyd über etwas Wasser geschichtet. Um aus letzterem etwa gelösten Aldehyd zu gewinnen, wurden einige Chlorcalciumstückchen darin gelöst und so — allerdings nur sehr wenig — Aldehyd ausgesalzen. Nun wurde das Wasser ($CaCl_2$-Lösung) abgelassen, der Aldehyd gleich im Tropftrichter mit Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert, wobei er unter gewöhnlichem Druck bei 751 *mm* Barometerstand konstant bei 91° C. überging, und zwar ohne Vorlauf und ohne im Destillierkolben einen Rückstand zu hinterlassen.

Ausbeute 23 *g*, i. e. 35% der theoretischen, auf das Natriumsalz berechnet.

Diese Methode lieferte also, wie ersichtlich ist, eine verhältnismäßig gute Ausbeute an reinem Methyläthylacetaldehyd. Sie hat weiter vor den früher beschriebenen Methoden den Vorteil voraus, daß der so erhaltene Aldehyd vollständig rein war und nicht wie bei der zuerst angeführten Darstellungsmethode durch Methyläthylketon verunreinigt sein konnte.

Die Reinheit des Aldehydes geht aus einer Analyse hervor, wobei folgende Resultate erhalten wurden:

Substanzmenge	CO_2	H_2O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für $C_5H_{10}O$	
			C	H	C	H
0·1428 *g*	0·3638 *g*	0·1520 *g*	69·48	11·82	69·70	11·69

[1] Cf. p. 687.

Digitized by Google

Wenn das Resultat dieser Darstellungsmethode auch befriedigender war als bei den früher angeführten Synthesen, so war es doch noch nicht ganz befriedigend. Denn es war gar nicht einzusehen, warum die restlichen 65⁰/₀ Aldehyd nicht auch erhalten worden sind. Wenn die Zersetzung des Natriumsalzes, beziehungsweise der freien Glycidsäure vollständig nur nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle C \overset{O}{\frown} CH.\,\boxed{COO}\,H = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle CH.C \Big\langle \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + CO_2$$

verläuft, so müßte durch die Destillation mit Wasserdampf die erwartete Menge Aldehydes erhalten worden sein. Nun war dies aber nicht der Fall und es mußte folglich die wässerige Lösung noch einen Körper enthalten, in dem der restliche Aldehyd steckte.

Bei der Überlegung, welches dieser Körper sei, hatte ich mit folgenden drei Möglichkeiten zu rechnen:

1. Im ersten Moment war es am nächsten liegend, an eine unvollständige Zersetzung der Glycidsäure zu denken, was jedoch, wie ich später zeigen werde, nicht der Fall war;

2. war die Möglichkeit vorhanden, daß die Glycidsäure nicht nur in obigem Sinne CO_2 abgespalten habe, sondern gleichzeitig unter Wasseranlagerung ein Glycol gebildet habe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle C \overset{O}{\frown} CH.\,\boxed{COO}\,H + HOH =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle COH.CHO_2H + CO_2; \text{ und}$$

3. war es denkbar, daß sich die Glycidsäure, ohne CO_2 abzuspalten, durch einfache Wasseranlagerung in eine Dioxysäure verwandelt habe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle C \overset{O}{\frown} CH.COOH + HOH =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle COH.CHOH.COOH.$$

Digitized by Google

Welche von diesen drei Möglichkeiten der Tatsache entsprach, versuchte ich nun folgendermaßen zu ergründen:

Nachdem der durch Wasserdampfdestillation erhaltene Aldehyd, wie schon erwähnt, nur einen geringen Teil der erwarteten Menge darstellte und bei seiner Destillation weder einen Vorlauf noch einen Rückstand gab, sondern konstant siedete und bei der Analyse sich als rein erwies, mußten sich die oben erwähnten, möglicherweise gebildeten Körper noch in der wässerigen Lösung befinden. Hiefür sprach auch die grüngelbe Farbe der letzteren. Nachdem diese etwa zwei Tage lang im Schacherlapparat mit Äther extrahiert worden war, zeigte sie keine gelbe Farbe mehr, dagegen war jetzt der Äther gefärbt.

Diese ätherische Lösung wurde nun mit Natriumsulfat vollständig getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine grünlichgelbe, dickliche, zähflüssige Masse, die ich zunächst unter gewöhnlichem Druck zu destillieren versuchte. Da aber die Flüssigkeit erst bei zirka 185°C. zu sieden begann und hiebei Zersetzung eintrat, unterbrach ich die Destillation und wollte sie im Vakuum fortsetzen. Doch auch dieser Versuch scheiterte an der Zersetzlichkeit des Körpers selbst im Vakuum. Die Zersetzungsprodukte bestanden aus Wasser, Aldehyd und einem Gas, das ich für Kohlensäure hielt.

Um dieses Gas zu erkennen, stellte ich das Vakuum ab und destillierte nochmals unter gewöhnlichem Druck. Das hiebei entweichende Gas wurde in einer Eprouvette über Wasser aufgefangen. Es erwies sich als farblos, nicht brennbar und trübte Barytwasser stark. Mit etwas Kalilauge geschüttelt, entstand in der mit dem Daumen verschlossenen Eprouvette ein Vakuum und unter Wasser geöffnet, schoß das letztere in die Eprouvette heftig hinein. Das Gas war also Kohlensäure.

Der gelbe, zähflüssige Körper zerfällt daher beim Destillieren in Aldehyd, Wasser und Kohlensäure. Mit welcher von den oben erwähnten drei Möglichkeiten ist dieses Verhalten nun in Einklang zu bringen?

Unvollständig, vielmehr unzersetzte Glycidsäure konnte es nicht sein, weil sonst

1. vor allem die Abspaltung von Wasser nicht erklärt werden könnte und

Digitized by Google

2. weil nach Angaben Claisen's[1] und von Darzen's[2] diese Glycidsäuren leicht CO_2 abspalten und in Aldehyde übergehen und weil bei der Ausführung der CO_2-Abspaltung so lange gekocht wurde, bis tatsächlich keine Kohlensäure mehr entwich.

Ebenso konnte es das Glycol ($C_5H_{12}O_2$) nicht sein, weil dieser Körper

1. keine CO_2 abspalten würde und
2. mit Wasserdämpfen jedenfalls flüchtig gewesen wäre und
3. nach Wagner[3] bei 185 bis 189° C. unzersetzt hätte sieden müssen.

Vielmehr stellte dieser fragliche Körper jedenfalls die durch Wasseraufnahme aus der Glycidsäure entstandene Dioxysäure dar:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> C\overset{O}{\frown}CH.COOH + HOH =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> COH.CHOH.COOH.$$

Bei der Destillation zersetzt sich diese dann und gibt unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung den Aldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> COH.CHOH.COOH =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CH.CHO + H_2O + CO_2.$$

Dieser Vorgang könnte auch im Sinne einer Arbeit von Lieben (Monatshefte für Chemie, *17*, 74 [1896]) erklärt werden, wonach die Dioxysäure durch CO_2-Abspaltung erst in ein Glycol mit benachbarten OH-Gruppen (1, 2-Glycol) sich verwandelt habe:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> COH.CHOH.\boxed{COO}H \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> COH.CH_2OH.$$

---

[1] Ber., *38*, *1*, 701 (1905).
[2] Compt. rend. Nr. 1904, *26*, p. 1216.
[3] Ber., *21*, 1234 bis 1235.

Digitized by Google

Dieses Glycol gibt nun, der von Lieben für 1, 2-Glycole allgemein aufgestellten Regel gehorchend, unter Wasserabspaltung den gesuchten Aldehyd:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> COH\,.\,CH_2OH—H_2O \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CH.CHO.$$

Die saure Natur dieses dickflüssigen Körpers bekundete sich auch in seinem Verhalten gegen Lackmus, dessen blaue Lösung gerötet wurde. Auf die nähere Untersuchung dieses Körpers konnte ich mich weiter nicht einlassen, nur eine ungefähre Molekulargewichtsbestimmung durch Titration mit Kalilauge führte ich noch aus.

Hiebei erforderten 1·1015 *g* Substanz zur Neutralisation 34·45 cm^3 einer $^1/_5$ normalen Kalilauge. Da infolgedessen 1·1015 *g* Säure in 34·45 cm^3 Wasser gelöst eine $^1/_5$ normale Lösung der Dioxysäure bilden würden, so enthielte 1 cm^3 Säurelösung 1·1015 : 34·45 = 0·0319 *g* Säure und 1 Liter enthielte: 31·9 *g* Säure. Das wäre auf eine Normalsäurelösung umgerechnet 31·9 × 5 = 159·5 *g* im Liter, folglich

	Gefunden	Berechnet auf $C_6H_{12}O_4$
M........	159·5	148

Um aus dieser Dioxysäure den Aldehyd zu erhalten, erhitzte ich über freier Flamme unter dem Rückflußkühler, solange CO_2 entwich. Dann destillierte ich am absteigenden Kühler, wobei zwischen 94 und 105° C. ein Gemisch von Wasser und Aldehyd überging. Bald hörte die Destillation jedoch auf und im Kolben blieb noch ein großer Teil unzersetzter Dioxysäure zurück. Diese war nicht zersetzt worden, weil, wie ich oben erwähnte, die Zersetzung erst bei zirka 185° C. eintritt und diese Temperatur während des Kochens unter dem Rückflußkühler nicht erreicht werden konnte, da die beiden Zersetzungsprodukte: Wasser und Aldehyd hiefür hinderlich waren. In der Tat trat nun, nachdem eine Weile nichts mehr überdestilliert war und doch noch weiter erhitzt wurde, bald wieder Zersetzung ein und unter Kohlensäureentwicklung gingen Wasser

Digitized by Google

und Aldehyd über, die sich in der Vorlage etwas gelblich gefärbt übereinander schichteten.

Dieses Destillationsprodukt wurde nun der Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei der Aldehyd mit den Wasserdämpfen jetzt fast farblos überdestillierte. Nun wurde er vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert. Hiebei siedete er unter gewöhnlichem Druck bei 91° C. und ging schön wasserhell und farblos über.

Die Menge Aldehydes, welche direkt durch Kohlensäureabspaltung aus der Glycidsäure erhalten wurde, mit der durch Zersetzung der Dioxysäure erhaltenen Menge vereinigt, entsprach nun einer zirka 85%igen Ausbeute auf das Natriumsalz der Glycidsäure berechnet.

B. Polymerisation des Methyläthylacetaldehydes.

Um den nach der zuerst beschriebenen Methode dargestellten Aldehyd, der, wie schon erwähnt, etwas Methyläthylketon als Verunreinigung enthielt, zu reinigen, bediente ich mich der Überführung des ersteren in den trimolekularen, polymeren Aldehyd, der erstens durch seinen bedeutend höheren Siedepunkt und zweitens durch seine Kristallisationsfähigkeit vom Keton leicht getrennt werden konnte. Ich bediente mich hiebei einer Angabe von W. R. Orndorff,[1] der die Polymerisation durch Chlorwasserstoffgas herbeiführt (allerdings nicht beim Methyläthylacetaldehyd, dessen polymere Modifikation bisher noch nicht bekannt war).

Ausführung.

In den in einer Kältemischung eingekühlten Aldehyd wurden einige Blasen trockenen HCl-Gases geleitet. Hierauf trat sofort ein widerlicher Geruch auf, während sich das Äußere der Flüssigkeit nicht veränderte. Nach etwa zwölfstündigem Stehen in der Kältemischung wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung sorgfältigst neutralisiert, dann mit

[1] Americ. Chem. Journ., *12*, 352 bis 354; Ber., *23*, 3, 584.



Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Hierauf wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck alles abdestilliert, was auf dem Wasserbad überging. Es war dies eine geringe Menge einer wasserhellen, bei 83° C. siedenden Flüssigkeit, die dem Siedepunkt und dem Geruch nach sowie durch ihr Verhalten zu einer ammoniakalischen Silberlösung, welche nicht reduziert wurde, als Methyläthylketon erkannt wurde.

Bei der nun folgenden Destillation im Vakuum ging, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, unter 20 *mm* Druck konstant bei 133° C. eine wasserhelle, leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit über, die den erwarteten polymeren Methyläthylacetaldehyd darstellte.

Nachdem der Destillationskolben ausgekühlt war, bemerkte ich nach einiger Zeit im Ansatzrohr desselben lange, weiße Nadeln, die darauf hindeuteten, daß der polymere Aldehyd auch in kristallisiertem Zustande zu erhalten sei. Und in der Tat erstarrte das noch flüssige Destillat, das offenbar unterkühlt war, sofort, nachdem ihm einer der erwähnten Kristalle eingeimpft worden war, zu einer weißen, seidenglänzenden Kristallmasse. Der Schmelzpunkt dieses polymeren Aldehydes wurde bei + 20° C. gefunden.

Daß tatsächlich trimolekularer Aldehyd vorlag, ging hervor aus einer

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn:

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in *mm* Hg	Druckerhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht	
					gefunden	berechnet für $(C_5H_{10}O)_3$
0·0118 *g*	Toluol[1] (Kp. 112)	910	1·5	42	255·6	258

[1] Bei Verwendung einer höhersiedenden Heizflüssigkeit war Zerfall in monomeren Aldehyd (wenigstens teilweise) zu erwarten, was durch einen Versuch mit Anilin (Kp. 183°) auch bestätigt wurde.

Digitized by Google

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Substanzmenge	CO_2	H_2O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für $(C_5H_{10}O)_3$	
			C	H	C	H
0·2453 *g*	0·6257 *g*	0·2579 *g*	69·56	11·67	69·76	11·63

Aus dem polymeren Aldehyd gewann ich nun wieder leicht den monomeren zurück, indem ich den ersteren mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzte, dann etwa eine halbe Stunde lang unter dem Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzte und hierauf den Aldehyd bei 91° C. siedend einfach abdestillierte.

C. Konstitutionsnachweis des Methyläthylacetaldehydes.

Nun wollte ich zeigen, daß mein Ausgangsmaterial für die folgenden Kondensationsversuche nur aus Methyläthylacetaldehyd bestand und keinen Isovaleraldehyd als Verunreinigung beigemengt enthielt.

Ein gutes und bequemes Mittel, diesen Beweis zu führen, bot sich mir in dem erheblichen Unterschiede der für Wasser als Lösungsmittel geltenden Löslichkeitszahlen des methyläthylessigsauren und isovaleriansauren Silbers. Dieser Unterschied beträgt für 100 *g* Lösungsmittel (Wasser) von Zimmertemperatur etwa 1 *g*.

Es kam mir hiebei nicht darauf an, eine vollkommen genaue Löslichkeitszahl für das Silbersalz der Methyläthylessigsäure zu bestimmen, wie das ja auch durch die Natur der mir gestellten Aufgabe nicht erfordert war, und da dies seinerzeit von N. L. Sedlitzky[1] schon getan wurde, sondern ich wollte nur die Anwesenheit des einen und die Abwesenheit

[1] Monatshefte für Chemie, *8*, 572 (1887).

Digitized by Google

eines andern isomeren Aldehydes zeigen. Daher sah ich bei dieser Löslichkeitsbestimmung von der etwas umständlicheren, allerdings genaueren Methode Raupenstrauch's[1] ab und bestimmte die Löslichkeit nicht nach der Erwärmungs- und Abkühlungsmethode durch Schütteln im Thermostaten, sondern benützte hiezu nach Angaben von Conrad und Bischoff[2] nur bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen. Diese erhielt ich dadurch, daß der Aldehyd mit Silberoxyd und Wasser gekocht und dann heiß filtriert wurde. Das Silbersalz kristallisierte von »heiß auf kalt« aus und in der Mutterlauge, die eine bei Zimmertemperatur gesättigte (allerdings leicht etwas übersättigte oder untersättigte) Lösung darstellte, bestimmte ich das Silber als Chlorsilber gravimetrisch. Trotz dieser kleinen Ungenauigkeit zeigen die von mir gefundenen Werte mit den nach einer Formel Sedlitzky's[3] berechneten Löslichkeitszahlen und mit denen nach Conrad und Bischoff[4] befriedigende Übereinstimmung.

Experimentelles.

5 *g* Aldehyd wurden mit zirka 40 *g* fein gepulvertem Silberoxyd und etwa 200 cm^3 destilliertem Wasser in einem Silberkolben unter dem Rückflußkühler etwa eine Stunde lang über freier Flamme erhitzt und dann die Lösung heiß vom unverbrauchten Silberoxyd abfiltriert. Beim Erkalten schied sich im Filtrat das Silbersalz der Methyläthylessigsäure in Form von schön glänzenden, weißen, federförmig und sternförmig gruppierten Nadeln reichlich aus.

Von dem ausgeschiedenen methyläthylessigsauren Silber filtrierte ich nun durch ein Nutschenfilter ab, trocknete das Salz im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure und führte hierauf eine Silberbestimmung aus, indem ich durch vorsichtiges Glühen einer bestimmten Substanzmenge den orga-

1 Monatshefte für Chemie, *6*, 563 (1885).
2 Ann., *204*, 156.
3 Monatshefte für Chemie, *8*, 572 (1887).
4 Ann., *204*, 156.

Digitized by Google

nischen Rest verjagte und das rückständige metallische Silber zur Wägung brachte.

Substanzmenge	Nach dem Glühen zurückgebliebene Gramme Silber	Prozente Silber	
		gefunden	berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
0·2326 *g*	0·1204 *g*	51·76	51·67

Das Resultat dieser Silberbestimmung zeigte mir, daß ich aus dem Aldehyd eine Säure $C_5H_{10}O_2$ erhalten habe. Und daß diese Säure nicht die Isovaleriansäure, sondern die Methyläthylessigsäure sei, bewiesen mir die in der folgenden Tabelle stehenden Löslichkeitszahlen des Silbersalzes dieser Säure.

Ich führte fünf Bestimmungen aus, indem die vom Silbersalz abgenutschte Mutterlauge in fünf Teile geteilt wurde und je ein Teil mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure angesäuert, dann zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber ausgefällt wurde. Hierauf filtrierte ich durch einen Gooch-Tiegel, wusch mit Wasser und Alkohol und brachte schließlich das im Trockenschrank bei 130° C. getrocknete Chlorsilber zur Wägung.

Bei diesen Löslichkeitsbestimmungen erhielt ich folgende Resultate:

Digitized by Google

Fraktion	Gewicht			Daraus berechnete Löslichkeit in 100 *g* Wasser	Bei einer Temperatur von	Nach den Formeln Sedlitzky's[1] für diese Temperatur berechnete Löslichkeiten	
	der Lösung	des ausgefällten Chlorsilbers	des in der Lösung enthalten gewesenen Silbersalzes			für methyläthylessigsaures Ag	für isovaleriansaures Ag
I.	36·1605 *g*	0·2551 *g*	0·3716 *g*	1·038 *g*	17° C.	1·16 *g*	0·252 *g*
II.	37·0732 *g*	0·2604 *g*	0·3793 *g*	1·033 *g*	17° C.	1·16 *g*	0·252 *g*
III.	34·8496 *g*	0·2454 *g*	0·3575 *g*	1·036 *g*	16° C.	1·154 *g*	0·232 *g*
IV.	37·6925 *g*	0·3476 *g*	0·5064 *g*	1·361 *g*	23° C.	1·206 *g*	0·257 *g*
		Gewicht des Glührückstandes (metallisches Ag)					
V.	14·5868 *g*[2]	0·1006 *g*	0·1946 *g*	1·352 *g*	23° C.	1·206 *g*	0·257 *g*

Diese Zahlen sprechen also mit hinlänglicher Gewißheit dafür, daß bei meinen Versuchen tatsächlich der Methyläthylacetaldehyd und nicht der Isovaleraldehyd vorlag.

---

[1] Formel für methyläthylessigsaures Silber:

$$S = 1{\cdot}1116 - 0{\cdot}0002978\,(t-1) + 0{\cdot}0002105\,(t-1)^2.$$

Formel für isovaleriansaures Silber:

$$S = 0{\cdot}1774 + 0{\cdot}003349\,(t-0{\cdot}2) + 0{\cdot}000006528\,(t-0{\cdot}2)^2.$$

Monatshefte für Chemie, *8*, 572 u. 565 (1887).

[2] Aus dieser Lösung wurde das Silber nicht als Chlorsilber gefällt, sondern die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand geglüht und das zurückbleibende metallische Ag gewogen.

Digitized by Google

D. Verhalten des Methyläthylacetaldehydes gegen Kondensationsmittel.

I. Glycolkondensation.

Bei der Untersuchung über das Verhalten des Methyläthylacetaldehydes zu kondensierenden Agenzien ging ich zunächst daran, durch Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Kali das Glycol darzustellen, welches dem von Rosinger[1] und Morgenstern[2] erhaltenen Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ und dem von Fossek,[3] Franke und Kohn[4] erhaltenen Octoglycol $C_8H_{18}O_2$ entspricht. Dieses gelang zwar, aber nicht so leicht wie in den erwähnten Fällen. Es stellte sich vielmehr heraus, daß nach der ersten Einwirkung von alkoholischem Kali noch unveränderter Aldehyd übrig war. Auf diesen ließ ich zwar nochmals alkoholisches Kali einwirken, konnte aber auch diesmal noch nicht eine quantitative Kondensation bewirken. Dieses Verhalten kann also als erstes Beispiel für die eingangs erwähnte schwere Angreifbarkeit des Methyläthylacetaldehydes durch Kondensationsmittel dienen.

Bei dem nun zu beschreibenden Reaktionsprozeß sind das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ und Methyläthylessigsäure die Endprodukte. Analog dem Verhalten des Isobutyraldehydes bei der Fossekschen Reaktion[5] kann man auch hier die Reaktion in folgenden drei Phasen verlaufend denken:[6]

1. Bildung des Aldols durch Einwirkung des Alkalis (Lieben, Franke):

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\rangle CH.C\Big\langle\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\Big\rangle C.CH\Big\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ \ C_2H_5}{C}.C\Big\langle\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

[1] Monatshefte für Chemie *22*, 551 (1901).
[2] Ebenda, *24*, 579 (1903).
[3] Ebenda, *3*, 623 (1882).
[4] Ebenda, *19*, 354 ff. (1898).
[5] Ebenda, *4*, 663 (1883).
[6] Ebenda, Franke und Kohn, *19*, 363 (1898).

Digitized by Google

2. Kondensation des Aldols mit einem weiteren Moleküle Aldehyd zum Methyläthylessigsäureester des Glycols $C_{10}H_{22}O_2$ (Brauchbar und Kohn):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{\overset{}{C}}.C \Big\langle \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \Big\rangle C.CH \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{C}.CH_2.O.CO.CH \Big\langle \begin{matrix} CH_3. \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

3. Verseifung des Esters durch alkoholisches Kali zu Glycol und Säure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{C}.CH_2.O.CO.CH \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} + KOH =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{C}.CH_2OH + KOOC.CH \Big\langle \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5. \end{matrix}$$

Experimentelles.

7 *g* Aldehyd wurden mit etwa 50 cm^3 einer annähernd normalen alkoholischen Kalilauge unter Eiskühlung versetzt. Unter Erwärmung (die Temperatur der Flüssigkeit stieg auf + 7° C.) trat ein durchdringender, eigenartiger Geruch auf. Nach einer halben Stunde wurde mit der Eiskühlung aufgehört und das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur etwa 15 Stunden lang gut verkorkt stehen gelassen. Hierauf wurde der nun gelblich gefärbte Kolbeninhalt zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler erwärmt, wonach der eigenartige Geruch verschwunden war. Nach dem Abdestillieren des Alkohols (der, wie erwähnt, noch stark nach Aldehyd roch und daher ein zweites Mal mit alkoholischem Kali behandelt wurde) ätherte ich den Rückstand (auch den der zweiten Einwirkung) im Schacherlapparat aus. Dabei ging das Glycol in den Äther, während die Säure an Kalium gebunden zurückblieb.

Digitized by Google

1. Das Glycol. Der ätherische Auszug wurde getrocknet und nach dem Abdunsten des Äthers der Destillation im Vakuum unterworfen. Hiebei ging unter 10 *mm* Druck bei der ersten Destillation von 128 bis 134° C., bei der zweiten Destillation konstant bei 133° C. (unkorr.) unter 10 *mm* Druck eine fast ganz farblose, dicke Flüssigkeit über, die das erwartete Glycol darstellte. Statt der theoretisch erwarteten 4·7 *g* erhielt ich nur 2·8 *g* Glycol, da, wie erwähnt, der Aldehyd sich nicht vollständig kondensiert hatte. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergab die Formel: $C_{10}H_{22}O_2$.

Analyse:

Nr.	Substanzmenge	CO_2	H_2O	In 100 Teilen			
				gefunden		berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$	
				C	H	C	H
I.	0·1581 *g*	0·3975 *g*	0·1769 *g*	68·56	12·43	68·96	12·64
II.	0·1435 *g*	0·3609 *g*	0·1612 *g*	68·59	12·46		

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in *mm* Hg	Druckerhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$
0·0193 *g*	Anilin (Sdpkt. 183)	1060	zirka 12 *mm*	114 *mm*	179	174

Das Glycol hat einen kühlenden Geschmack, ist spezifisch leichter als Wasser und ist darin sehr schwer löslich. Ebenfalls schwer löslich ist es in wässerigem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Es wurde weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in einer Kochsalz-Eiskältemischung fest. In einer Mischung von Äther und Kohlensäureschnee erstarrte es zwar, aber nicht kristallinisch. Im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure wurde

Digitized by Google

es selbst nach wochenlangem Stehen nicht fest. Auch aus einer heiß gesättigten Lösung in zirka 70prozentigem Alkohol schied es sich beim Abkühlen nicht fest, sondern flüssig ab und ebenso beim Abdunsten einer wässerigalkoholischen Lösung im Vakuum. Durch Ausfällen aus einer Lösung in Ligroin oder Benzol durch wässerigen Alkohol konnte ich es auch nicht kristallinisch erhalten.

Dieses Verhalten ist um so bemerkenswerter, als dieses Glycol schon im Hinblick auf das ähnlich konstituierte Fossek'sche Octoglycol[1] allen Erwartungen nach kristallisieren sollte und da auch Morgenstern's Glycol $C_{10}H_{22}O_2$, das dem meinigen jedenfalls isomer sein dürfte, in kristallisierter Form erhalten worden ist.[2]

2. Die Säure. Aus dem nach dem Ausäthern des Glycols im Schacherlapparat zurückgebliebenen Kaliumsalz der Säure wurde die letztere durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt (ölige, obenauf schwimmende Schichte), dann ausgeschacherlt, der Äther abdunsten gelassen und hierauf die Menge der Säure mit einer normalen KOH-Lösung titriert unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator.

Verbraucht wurden 17·6 *cm*³ Kalilauge (1 *cm*³ = 0·0571 *g* KOH), welche 1·8 *g* Methyläthylessigsäure entsprechen. (Diese Menge stimmt auf die erhaltene Glycolmenge gut; berechnet sind 1·6 *g* Methyläthylessigsäure.)

Nun wurde die Lösung mit einem geringen Überschuß von Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein schmutziger, weicher Rückstand von Schmierseifenkonsistenz und von scharfem, saurem Geruche. Aus diesem wurde die Methyläthylessigsäure durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt, ausgeschacherlt, der ätherische Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagung des Äthers destilliert. Hiebei ging unter gewöhnlichem Druck bei 175° C. (unkorr.) eine farblose, leicht bewegliche, baldrianähnlich riechende Flüssigkeit über, welche die erwartete Methyläthylessigsäure darstellte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *3*, 623 (1882).

[2] Ebenda, *24*, 579 (1903).

Digitized by Google

Zur Identifizierung wurde die Säure in ihr Silbersalz übergeführt und von letzterem nach der auf Seite 703 beschriebenen Weise eine

Löslichkeitsbestimmung

ausgeführt:

Gewicht			Daraus berechnete Löslichkeit in 100 *g* Wasser	Bei einer Temperatur von	Nach der Formel Sedlitzky's[1] für diese Temperatur berechnete Löslichkeiten	
der Lösung	des ausgefällten Chlorsilbers	des in der Lösung enthalten gewesenen Silbersalzes			für methyläthylessigsaures Ag	für isovaleriansaures Ag
34·3341 *g*	0·2563 *g*	0·3734 *g*	1·1105 *g*	17·9° C.	1·166 *g*	0·272 *g*

Durch die eben beschriebenen Ergebnisse der Untersuchung über das Verhalten des Methyläthylacetaldehydes gegen überschüssige alkoholische Kalilauge ist nun klargestellt, daß der genannte Aldehyd hiebei

ein Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ und
Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ liefert.

Die Bildung einer Oxysäure, wie sie nach Franke[2] bei der Darstellung des entsprechenden Glycoles aus Isobutyraldehyd in geringer Menge entstanden ist, wurde hier nicht beobachtet, weil mit zu geringen Mengen gearbeitet wurde.

Durch sein Verhalten zu alkoholischem Kali steht also auch der Methyläthylacetaldehyd in gutem Einklange mit der von Lieben[3] geäußerten und von seinen Schülern[4] durch Versuche bestätigten Ansicht, daß die Bildung zweiwertiger Alkohole durch alkoholisches Kali nicht eine allgemeine Reaktion aller Aldehyde sei, sondern nur derjenigen, die dem Isobutyraldehyd analog konstituiert sind, wie dies ja beim Methyläthylacetaldehyd der Fall ist.

---

1 Cf. Anmerkung 1 auf p. 704.
2 Monatshefte für Chemie, *17*, 85 (1896).
3 Ebenda, *17*, 70 u. 71 (1896).
4 Ebenda, Kohn L., *8*, 189 ff. (1887).

Digitized by Google

II. Esterkondensation.

Einen Körper $(C_5H_{10}O)_3$ hatten aus Valeral erhalten:

1. Kohn,[1] durch Einwirkung von alkoholischem Kali;
2. Reychler,[2] durch vierstündiges Erhitzen mit trockener Pottasche;
3. Rosinger,[3] durch Einwirkung
   a) von 10prozentigem, alkoholischem Kali,
   b) von trockener Pottasche;
4. Lederer,[4] durch Einwirkung von metallischem Natrium;
5. Morgenstern,[5] durch Einwirkung trockener Pottasche.

Diesen Körper hat Rosinger[6] aufgefaßt als Monoisovaleriansäureester

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CHOH.\underset{\underset{\displaystyle CH_3\quad CH_3}{\displaystyle \overset{|}{CH}\!\diagup\!\diagdown}}{CH}.CH_2.O.CO.CH_2.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

des Glycols Heptan-4-ol-3-Methylol-2,6 Dimethyl:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CHOH.\underset{\displaystyle \overset{|}{CH_2OH}}{CH}.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Das Valeral, aus dem Rosinger diesen Körper erhalten hatte, stellte er sich nach der von Lieben und Zeisel,[7] beziehungsweise von Kohn[8] angegebenen Weise aus Isoamylalkohol durch Oxydation mit Natriumbichromat und verdünnter Schwefelsäure her. Es war also, wie schon früher erwähnt, sicher anzunehmen, daß seinem Valeral auch Methyläthylacetaldehyd beigemengt war, der sich an der Kondensation beteiligt hatte. Um diese Annahme mit Sicherheit bestätigen zu können, war es nun notwendig, aus reinem Methyläthylacetaldehyd den

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 126 ff. (1896), u. *18*, 203 ff. (1897).
[2] Ber. 1896, Ref. 1152, u. Bull. soc. chim. [3], *15*, 970—973.
[3] Monatshefte für Chemie, *22*, 546—549 (1901).
[4] Ebenda, *22*, 544 (1901).
[5] Ebenda, *24*, 579 (1903).
[6] Ebenda, *22*, 555 ff. (1901).
[7] Ebenda, *4*, 14 (1883).
[8] Ebenda, *17*, 127 (1896).

Digitized by Google

Ester $C_{15}H_{30}O_3$ zu erhalten, was mir, wenn auch mit einigen Schwierigkeiten, gelungen ist.

Diese Schwierigkeiten hatten ihren Grund einerseits darin, daß ich wegen der im Vergleich zum Valeral schweren Zugänglichkeit des Methyläthylacetaldehydes bei meinen Kondensationsversuchen immer nur verhältnismäßig wenig Aldehyd verwenden konnte und infolgedessen auch nur eine geringe Menge von Kondensationsprodukten erhielt. Andrerseits scheint aber der Methyläthylacetaldehyd durch Kondensationsmittel tatsächlich schwerer angreifbar zu sein als der aus Gärungsamylalkohol erhaltene Valeraldehyd und die weiter unten beschriebenen Versuche reihen sich als weitere Beispiele für die schwere Angreifbarkeit dieses Aldehydes an den Versuch der Glycolkondensation.[1]

Während das Valeral und der Isobutyraldehyd durch die von mir verwendeten Kondensationsmittel leicht zur Reaktion gebracht werden können, wie aus den oft zitierten Arbeiten von Franke, Kohn, Fossek, Brauchbar, Rosinger u. a. hervorgeht, steht der Methyläthylacetaldehyd den meisten dieser Kondensantien hartnäckiger gegenüber. Dieses Verhalten allerdings steht in gutem Einklange mit einem Ausspruche Lieben's,[2] demzufolge »bei Aldehyden, die Wasserstoff an α-C enthalten und daher untereinander eher vergleichbar sind, im allgemeinen die Empfänglichkeit für Kondensation mit steigendem Molekulargewichte abnimmt«.

Als Kondensationsmittel verwendete ich:

1. Pottasche { *a)* als gesättigte Lösung, *b)* in festem Zustande,
2. Ätzkali,
3. alkoholisches Kali,
4. metallisches Natrium,
5. Natriumäthylat.

Wenn auch, wie aus dem weiter unten Mitgeteilten ersichtlich ist, die Kondensationsmittel Nr. 1 bis 3 nicht befriedigende Resultate ergeben haben, so kann ich doch nicht mit

[1] Cf. p. 705 ff.

[2] Monatshefte für Chemie, *22*, 293 (1901).

Digitized by Google

Gewißheit behaupten, daß sich bei den mit diesen Kondensationsmitteln ausgeführten Versuchen der Ester gar nicht gebildet hat. Es ist vielmehr das Gegenteil wahrscheinlicher, da ich einige Male Reaktionsprodukte in den Händen hatte, welche nach ungefährer Siedepunkt- und Dampfdichtebestimmung den Ester hätten darstellen können, deren Mengen aber jedesmal so gering waren, daß von einer Reinigung zu Analysenzwecken keine Rede sein konnte.

Die Kondensationsmittel 4 und 5 dagegen, d. i. also metallisches Natrium und Natriumäthylat, bewirkten eine günstig verlaufende Kondensation und lieferten eine zum einwandfreien Nachweis der Esterbildung hinreichende Menge. Das Nähere hierüber werde ich im experimentellen Teile berichten.

Auch bei dieser Kondensation vollzieht sich der Verkettungsprozeß der Aldehydmoleküle jedenfalls nach der von Lieben[1] aufgestellten und von seinen Schülern experimentell gestützten Regel. Diese gipfelt in der Annahme einer Aldolkondensation zwischen zwei Molekülen Aldehyd und einer darauffolgenden Kondensation des gebildeten Aldols mit einem weiteren Moleküle Aldehyd zum gesuchten Ester. Der Reaktionsmechanismus wäre also analog dem von Brauchbar und L. Kohn[2] beschriebenen Reaktionsverlaufe aufzufasser,[3] wie sie ihn bei der Bildung des Isobuttersäureesters des Octoglycols aufgestellt haben:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO + \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CHO}_{\text{Aldehyd}} =$$

$$= \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.\underset{CH_3\;\;C_2H_5}{\overset{}{C}}.CHO}_{\text{Aldol}}$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 290 (1901).

[2] Ebenda, *19*, 23 (1898).

[3] Vergl. auch Franke; Monatshefte für Chemie, *21*, 1122ff. (1901). »Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-Methyl-2-Oxy.«

Digitized by Google

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ \ C_2H_5}{C}.C\Big\langle\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + \begin{matrix}O\\H\end{matrix}\Big\rangle C.CH\Big\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} =$$

Aldol Aldehyd

$$= \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\rangle CH.CHOH.\underset{CH_3\ \ C_2H_5}{C}.CH_2.O.OC.CH\Big\langle\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$$

Ester.

Allerdings verlief in meinem Falle die Reaktion nicht nur in diesem Sinne, worüber ich später noch berichten werde.

Es lag nicht im Rahmen meiner Aufgabe, das Aldol zu isolieren und zu untersuchen. Trotzdem möchte ich einiges bemerken, was auf das

Aldol

des Methyläthylacetaldehydes Bezug hat.

1. Das Aldol entsteht nicht, wenn man den Aldehyd mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Pottaschelösung im zugeschmolzenen Rohre einige Tage hindurch bei Zimmertemperatur stehen läßt. Nach einer Angabe Brauchbar's[1] tritt unter diesen Bedingungen beim Isobutyraldehyd Aldolkondensation ein. An einer von mir mit Methyläthylacetaldehyd angestellten Probe war hingegen selbst nach acht Tagen weder Volumkontraktion noch Verdickung, noch sonst eine Veränderung der Aldehydschichte zu konstatieren, trotzdem das nach Lieben[2] zur Bildung der Aldole geeignetste Kondensationsmittel (Pottasche) verwendet wurde.

2. Bei zwei Versuchen, den Ester zu erhalten, ließ ich einmal feste Pottasche im zugeschmolzenen Rohre 48 Stunden lang bei 155° C. und ein andermal sehr wenig alkoholisches Kali in der Kälte auf den Aldehyd einwirken. Beide Male erhielt ich eine geringe Menge eines farblosen, sehr dick- und zähflüssigen Körpers, der unter Zersetzung bei zirka 90° C. sub 20 *mm* überging und das Molekulargewicht 185 (statt berechnet für Aldol: 172) zeigte. All diese Eigenschaften, außer dem im

---

1 **Monatshefte für Chemie, *17*, 643 (1896).**

2 **Ebenda, *22*, 294 (1901).**

Vergleich zum Isobutyraldol (Kp: 104—109°, 17 *mm*) und Valeraldol (Kp: 120°, 18 *mm*) zu niedrig gefundenen Siedepunkt, der aber durch beigemengten, unveränderten Aldehyd erklärt werden könnte, sprechen für die Möglichkeit, daß hier das Aldol vorlag.

Der Ester $C_{15}H_{30}O_3$.

Trotzdem ich zuerst Kondensationsversuche mit Pottasche, Ätzkali und alkoholischem Kali angestellt habe, möchte ich zuerst über das Ergebnis der Kondensation mit metallischem Natrium[1] berichten, da ich eigentlich nur in diesem Falle ein befriedigendes Resultat erhielt.

I. Versuch.

Darstellung des Esters $C_{15}H_{30}O_3$ durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Methyläthylacetaldehyd.

10 *g* reiner und trockener Aldehyd wurden in einem kleinen Kolben unter dem Rückflußkühler, der durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war, mit einem ganz kleinen Stückchen Natrium versetzt. Ein in den Aldehyd tauchendes Thermometer zeigte 18° C. und behielt diese Temperatur bei, auch nachdem das Natrium zirka eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln mit dem Aldehyd in Berührung war. Am Natrium entwickelten sich keine Bläschen und auch sonst konnte keine Veränderung des Kolbeninhalts bemerkt werden.

Hieraus geht also deutlich hervor, daß metallisches Natrium auf trockenen Aldehyd wenigstens unter obigen Bedingungen nicht einwirkt.

Lederer[2] behauptet, daß die in dem Aldehyd enthaltene Feuchtigkeit sich mit dem Natrium unter Wasserstoffentwicklung umsetze zu NaOH und daß dieses kondensierend wirke. Wie weit sich diese Ansicht mit meinen Beobachtungen deckt, werde ich weiter unten besprechen.

---

1 Cf. Lederer; Monatshefte für Chemie, *22*, 541 ff. (1901).

2 Monatshefte für Chemie, *22*, 542—543 (1901).

Digitized by Google

Dieser Angabe Lederer's folgend, entfernte ich das Chlorcalciumrohr und den Stöpsel des Vorstoßes, der auf den Kolben aufgesteckt war und den Kühler trug, und gestattete so der feuchten Zimmerluft den Zutritt. Schon nach einigen Minuten entwickelten sich am Natrium Wasserstoffbläschen, der Aldehyd trübte sich und die Temperatur stieg langsam von 18° auf 45°, dann rasch auf 60° und unter plötzlichem Aufwallen und Aufschäumen färbte sich die Flüssigkeit gelb und das Thermometer schoß bis 120° hinauf. Nach der langsam erfolgten Abkühlung war der Kolbeninhalt nicht mehr so leicht beweglich wie vorher und der Aldehydgeruch war verschwunden.

Nach etwa zweistündigem Stehen wurde das unverbrauchte Natrium entfernt, dann etwas Wasser und Äther zugefügt und Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Trennen der wässerigen von der ätherischen Schichte wurde die letztere mit Chlorcalcium getrocknet, hierauf der Äther im Wasserbade abdestilliert und das zurückbleibende, gelb gefärbte Reaktionsprodukt der Fraktionierung im Vakuum unterworfen.

Hiebei gingen unter 13 *mm* Druck schon unter 50° C. einige Tropfen über, die wahrscheinlich aus etwas unverändertem Aldehyd bestanden, dann von 60 bis 70° C. eine geringe Menge einer gelblichen, leicht beweglichen, angenehm riechenden Flüssigkeit. Außerdem gingen einzelne Tropfen bis 137° C. und von hier an bis 165° C. destillierte unter 12 *mm* Druck die Hauptmenge unzersetzt als eine farblose, dickliche Flüssigkeit über. Starke Schlierenbildung und Schichtung in der Vorlage deuteten darauf hin, daß hier nicht ein einheitlicher Körper vorliege. Ebenso erschien es auffällig, daß die ersten überdestillierenden Partien sehr dickflüssig waren und um so leichtbeweglicher wurden, je höher die Siedetemperatur stieg. Ein Rückstand im Destillierkolben wurde nicht beobachtet. Nach wiederholtem Destillieren konnte ich endlich die folgenden drei Fraktionen isolieren:

I. Einen unter 11 *mm* bei 70 bis 72° C. unzersetzt übergehenden, gelben, leicht beweglichen, angenehm esterartig riechenden Körper (Methyläthylessigsäureamylester);



II. einen unter 11 *mm* von 132 bis 136° unzersetzt destillierenden, farblosen, äußerst dickflüssigen Körper (Glycol $C_{10}H_{22}O_2$);

III. einen unter 11 *mm* von 162 bis 165° C. unzersetzt siedenden, farblosen, leichtbeweglichen Körper von schwachem Estergeruch (Ester $C_{15}H_{30}O_3$).

Fraktion III. (162 bis 165° C./11 *mm*.)

Die Fraktion III siedete auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, und zwar bei einem Barometerstand von 741 *mm* bei 272 bis 274° C. (unkorr.). Sie stellte den erwarteten Ester $C_{15}H_{30}O_3$ vor, wie aus einer Analyse, aus der Dampfdichte und der quantitativ durchgeführten Verseifung hervorging.

Analyse:

Substanzmenge	CO_2	H_2O	In 100 Teilen gefunden		berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$	
			C	H	C	H
0·3206 *g*	0·8170 *g*	0·3430 *g*	69·51	11·97	69·70	11·70

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn.

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in *mm* Hg	Druckerhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht gefunden	Molekulargewicht berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
0·0238 *g*	Anilin (Sdpkt. 183°)	1060	zirka 4 *mm*	100 *mm*	252·3	258

Ich hatte also ein trimolekulares Kondensationsprodukt. Ebenso wie bei dem Kondensationsprodukte Rosinger's hätte man auch bei dem meinen von vornherein an eine aldolartige

Digitized by Google

Vereinigung von einem Molekül Methyläthylacetaldol mit einem Molekül Methyläthylacetaldehyd denken können:[1]

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{\overset{}{C}}.CHO + OHC.CH\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{C}.CHOH.\underset{CH_3\ C_2H_5}{C}.CHO.$$

So wie dort, erwies sich diese Auffassung jedoch auch hier als unhaltbar, denn ein solcher durch aldolartige Vereinigung zu stande gekommener Körper von Aldolaldehydkonstitution hätte sich voraussichtlich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren lassen, während der vorliegende Körper sich hiebei nicht zersetzte.

Auch eine »Ringformel« konnte mit der Natur dieser Verbindung nicht in Einklang gebracht werden, weil sonst die weiter unten beschriebene Abspaltung der Methyläthylessigsäure bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge unverständlich wäre.[2]

Es war vielmehr am wahrscheinlichsten, daß auch mein trimolekulares Kondensationsprodukt den Ester, und zwar den Methyläthylessigsäureester des Glycols $C_{10}H_{22}O_2$ darstelle, der sich nach dem Seite 910 und 911 aufgezeichneten Reaktionsverlaufe gebildet hat. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen die Resultate der quantitativen Verseifung, welche ergab, daß ein Molekül des Körpers $C_{15}H_{30}O_3$ ein Molekül Methyläthylessigsäure und ein Molekül des Glycoles $C_{10}H_{22}O_2$ abspaltet gemäß der Gleichung:

$$C_{15}H_{30}O_3 + H_2O = C_{10}H_{22}O_2 + C_5H_{10}O_2.$$

Quantitative Verseifung des Esters $C_{15}H_{30}O_3$.

3·198 *g* Substanz wurden mit 10 *cm*³ einer doppelnormalen Kalilauge (1 *cm*³ = 0·109 *g* KOH) unter Zusatz von etwa

---

1 Cf. Monatshefte für Chemie, *22*, 553 (1901).

2 Cf. Brauchbar und Kohn L., Monatshefte für Chemie, *19*, 21 (1898), und Rosinger, ebenda, *22*, 554 (1901).

Digitized by Google

15 cm^3 Alkohol $1^1/_2$ Stunden lang über freier Flamme erhitzt. Nach dem Auskühlen wurde die überschüssige Kalilauge mit einer Normalsalzsäure (1 cm^3 = 0·042 *g* HCl) zurücktitriert, wobei 5·43 cm^3 (= 0·228 *g* HCl) zur Neutralisation erforderlich waren. Indikator: Phenolphtalein.

Die 0·228 *g* Salzsäure entsprechen 0·35 *g* Ätzkali, die nach der Verseifung im Überschuß da waren. Es wurden daher bei der Verseifung verbraucht: 1·09 — 0·35 = 0·74 *g* Ätzkali und diese entsprechen 1·34 *g* Methyläthylessigsäure. Es haben somit die 3·198 *g* Substanz 1·34 *g* Methyläthylessigsäure abgespalten, was in Anbetracht der Verwendung von doppelnormaler Kalilauge mit der berechneten Menge (1·27 *g*) gut übereinstimmt.

Um die bei der Verseifung entstandenen Produkte zu isolieren, wurde das neutrale Reaktionsgemisch durch Zusatz von etwas Kalilauge wieder alkalisch gemacht und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert.

1. Das sich hiebei auf der wässerigen Schichte ausscheidende schwach gelbliche Öl wurde in Äther aufgenommen, mit Pottasche getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Hiebei ging unter 11 *mm* Druck konstant bei 133° C. unzersetzt ein farbloser, sehr dickflüssiger Körper über, der bei seiner Analyse auf das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ gut stimmende Zahlen ergab:

Substanzmenge	CO_2	H_2O	In 100 Teilen			
			gefunden		berechnet für $C_{10}H_{22}O_2$	
			C	H	C	H
0·1731 *g*	0·4392 *g*	0·1988 *g*	69·19	12·84	68·96	12·64

Auch das auf diesem Wege erhaltene Glycol ließ sich nicht kristallisiert erhalten.[1]

2. Das nach dem Ausäthern des Glycols hinterbleibende Verseifungsprodukt, die Methyläthylessigsäure, war jetzt noch

[1] Cf. p. 707 und 708.

Digitized by Google

als Kaliumsalz in Lösung. Sie wurde durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, wodurch sie sich als ölige Schichte auf der wässerigen schwimmend abschied. Hierauf wurde sie ebenfalls mit Äther aufgenommen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein schwach gelblicher, stark saurer Rückstand von prägnantem Valeriansäuregeruch, der bei 748 *mm* Barometerstand konstant bei 174° C. (unkorr.) als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit unzersetzt überdestillierte.

Zur Identifikation wurde die Säure durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser nach der p. 702 und 703 ff. beschriebenen Weise in ihr Silbersalz verwandelt und eine Silberbestimmung ausgeführt:

Substanzmenge	Nach dem Glühen zurückgebliebene Gramme Silber	Prozente Silber	
		gefunden	berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
0·1411 *g*	0·0727 *g*	51·52	51·67

Die entstandene Säure ist reine Methyläthylessigsäure.

Der Körper $C_{15}H_{30}O_3$ spaltet sich also bei der Verseifung durch alkoholisches Kali glatt in ein Glycol $C_{10}H_{22}O_2$, das mit dem unter 15 *mm* bei 143° C. siedenden Glycol Rosinger's[1] isomer ist, und in Methyläthylessigsäure.

Auch hiedurch ist also bewiesen, daß der mir vorliegende Körper ein trimolekulares Polymeres des Methyläthylacetaldehydes darstellt und somit durch die Formel $C_{15}H_{30}O_3$ wiedergegeben werden muß.

Außer der eben beschriebenen Fraktion III erhielt ich bei der Kondensation des Methyläthylacetaldehydes durch metallisches Natrium, wie schon früher erwähnt, noch zwei Fraktionen, deren eine, wie sich herausstellte, einen Ester $C_{10}H_{20}O_2$ darstellte, während die andere sich als das Glycol $C_{10}H_{22}O_2$ erwies,

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 551 (1901).

Digitized by Google

welch letzteres nicht etwa durch teilweise Verseifung des Esters durch den Wasserzusatz[1] hat entstehen können.

Die Erklärung der Möglichkeit ihrer Entstehung verdanke ich einer Mitteilung des Herrn Dr. Scheuble, der sich gerade in dieser Zeit mit analogen Reaktionen befaßt hat und dabei folgende interessante Umsetzungen beobachtet hat:

$$R^1OMe + R^2OCOR^3 \leftrightarrows R^2OMe + R^1OCOR^3 \qquad 1)$$

wobei R^1, R^2, R^3 Alkylgruppen und Me Metall bedeutet.

Auf meinen Fall angewendet, würde das folgendes heißen: Wie Seite 724 erwähnt, wirkt der durch Natrium und Alkohol (beziehungsweise Feuchtigkeit) entwickelte Wasserstoff auf den Aldehyd reduzierend, indem der entsprechende Alkohol entsteht:

$$C_4H_9CHO + H_2 = C_4H_9CH_2OH \qquad 2)$$

Aus diesem und Natrium entsteht Amylat:

$$C_4H_9CH_2OH + Na = C_4H_9CH_2ONa + H \qquad 3)$$

Der Wasserstoff aus 3) wirkt wieder reduzierend, während das Amylat auf den Aldehyd kondensierend wirkt, wobei der trimolekulare Ester entsteht:

$$3\ C_4H_9CHO = C_{10}H_{20}(OH).(O.CO.C_4H_9) \qquad 4)$$

Der Wasserstoff dieser OH-Gruppe wird nun auch durch Natrium ersetzt und es resultiert der Körper

$$C_{10}H_{20}(ONa).(O.CO.C_4H_9), \qquad 5)$$

der sich nun analog der Gleichung 1) mit dem Amylat aus Gleichung 3) wie folgt umsetzt:

$$C_{10}H_{20}(ONa).(O.COC_4H_9) + C_5H_{11}ONa =$$
$$= \underbrace{C_{10}H_{20}(ONa)_2}_{\substack{\text{Nach Wasser-}\\ \text{zusatz enstand}\\ \text{daraus:}\\ C_{10}H_{20}(OH)_2}} + \underbrace{C_5H_{11}.(O.CO.C_4H_9)}_{\substack{\text{Methyläthylessigsäure-}\\ \text{ester des Sekundärbutyl-}\\ \text{carbinols.}}} \qquad 6)$$

[1] Gemeint ist hier der Seite 715 erwähnte Zusatz von Wasser nach beendeter Kondensation, um das Natrium aus dem Reaktionsgemisch herauszubringen.

Digitized by Google

Die Bildung des bimolekularen Esters (allerdings nicht die des Glycols) könnte auch einfach durch den Prozeß

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! CH.CHO + HOC.CH \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} =$$

$$= \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! CH.CH_2.O.CO.CH \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

erklärt werden, der möglicherweise nebenher und analog der Kondensation von 1 Molekül Aldol mit 1 Molekül Aldehyd verläuft, wobei ja auch das H der CHO-Gruppe des Aldehydes an das C der Aldehydgruppe des Aldoles wandert und dadurch Kohlenstoffbindung und Esterbildung zu stande kommt.

Fraktion II (132—136° C/11 *mm*).

Diese Fraktion glich in all ihren Eigenschaften — sehr dickflüssig, farblos, kühlender Geschmack, leichter als Wasser — dem Glycol $C_{10}H_{22}O_2$. Da sich der Ester $C_{15}H_{30}O_3$, wie ich erfahren habe, vom Glycol äußerst schwer vollständig trennen läßt, könnte man den nicht ganz scharfen Siedepunkt vielleicht auf eine geringe Verunreinigung durch etwas Ester zurückführen.

Hiefür sprach auch das Resultat einer Molekulargewichtsbestimmung, die ich nach der Methode von Bleier und Kohn ausführte:

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in *mm* Hg	Druckerhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht		
					gefunden	berechnet für	
						$C_{10}H_{22}O_2$	$C_{15}H_{30}O_3$
0·0124 *g*	Anilin (Sdpkt. 183°)	1058	zirka 12 *mm*	72 *mm*	182	174	258

Fraktion I (70 bis 72° C/11 *mm*).

Diese Fraktion stellte eine gelbe, leicht bewegliche, sehr angenehm esterartig riechende Flüssigkeit dar, die auch unter

Digitized by Google

gewöhnlichem Druck bei 741 *mm* Barometerstand unzersetzt von 183 bis 184° C. (unkorr.) überdestillierte.

Eine Dampfdichtebestimmung ergab ein auf den Ester $\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CH_2.O.CO.CH\!<\!\frac{CH_3}{C_2H_5}$ gut stimmendes Molekulargewicht:

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in *mm* Hg	Druckerhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$
0·0123 g	Toluol (Sdpkt. 106°)	910	zirka 10 *mm*	63 *mm*	177	172

Bei der Verseifung spalteten 1·8 *g* Substanz, mit alkoholischem Kali gekocht, so viel Methyläthylessigsäure ab, als 5·05 cm^3 einer doppelnormalen KOH-Lösung entsprechen, d. i. 1·03 *g* und berechnet sind 1·05 *g* Säure.

Aus diesen berichteten Tatsachen ist zu ersehen, daß der Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Natrium auf Methyläthylacetaldehyd nicht so glatt verläuft, wie Lederer[1] das beim Valeral beobachtet hat, sondern daß der komplexe Reaktionsverlauf, der sich nicht durch eine einzige Gleichung ausdrücken läßt, wie das schon Borodine[2] erwähnt, zu bestätigen ist.

II. Versuch.

Ein eigentümliches Verhalten des Methyläthylacetaldehydes gegen Natrium konnte ich bei einem zweiten Versuche konstatieren. Hier wurden 20 *g* reiner, trockener Aldehyd, diesmal vor der Luftfeuchtigkeit ungeschützt in einem Kolben mit wenig Natrium versetzt. Die Wasserstoffentwicklung war sehr träge. Die Temperatur stieg von 18° auf 24°, aber nicht höher.

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 544 (1901).

[2] Journal für prakt. Chemie, *93*, 3, 424 (1864).

Digitized by Google

Nach kurzer Zeit begann das Thermometer wieder zu fallen. Fast zwei Stunden lang erfolgte unter häufigem Umschütteln weder Temperaturerhöhung noch sonst eine Veränderung des Kolbeninhaltes. Nun brachte ich mittels eines Glasstabes eine Spur Wasser zum Aldehyd, was jedoch im Verlaufe von einer halben Stunde auch noch keine Veränderung hervorrief. Als ich nun durch Erwärmen des Kolbeninhaltes auf dem Wasserbade die Reaktion durch äußerliche Wärmezufuhr in Gang bringen wollte, schied sich plötzlich eine dem eingetragenen Natrium entsprechende Menge eines weißen, alkalisch reagierenden Körpers aus, der jedenfalls aus Ätznatron bestand. Die Flüssigkeit hatte sich weder verfärbt noch war sie dickflüssig geworden und roch sehr stark nach Aldehyd. Nach dem Erkalten filtrierte ich von dem ausgeschiedenen Körper ab und destillierte nun, wie es sich herausstellte, bei 91° C. übergehenden unveränderten Aldehyd (19 *g*).

Diese Tatsache befremdet auf den ersten Blick, namentlich wenn man der Esterkondensation die Erklärung Lederer's[1] zu Grunde legt, derzufolge die Kondensation durch Ätznatron hervorgerufen werden soll, das aus Natrium und der dem Aldehyd anhaftenden Feuchtigkeit entsteht. Obiges Resultat steht aber in gutem Einklang mit dem Ergebnis eines Versuches, den ich weiter unten beschreiben werde und bei dem ich durch Kochen des Aldehydes von vornherein mit festem Ätzkali ebenfalls nur unveränderten Aldehyd bekam und nicht den Ester.

Die beiden zuletzt angeführten Beobachtungen machten es sehr wahrscheinlich, daß doch nicht das Ätznatron als Kondensationsmittel wirke und daß die Ursache der Kondensation in einer anderen, bei der Reaktion entstehenden Natriumverbindung zu suchen sei.

Um diese zu suchen, überlegte ich, was bei dem ersten Kondensationsversuch vom Augenblick des Eintragens von Natrium bis zur rapiden Temperaturerhöhung vor sich gegangen sein konnte. Hiebei war es naheliegend, dem durch Natrium sich entwickelnden Wasserstoff in statu nascendi eine chemisch

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 542 und 543 (1901).

Digitized by Google

verändernde Wirkung beizulegen, indem durch ihn, wie schon früher erwähnt, eine geringe Menge Aldehydes zum entsprechenden Alkohol[1] reduziert werden konnte:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \big> CH.CHO + H_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \big> CH.CH_2OH.$$

Dieser Alkohol konnte nun mit Natrium wieder unter Wärme- und Wasserstoffentwicklung sich umsetzen zum entsprechenden Alkoholat:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \big> CH.CH_2OH + Na = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \big> CH.CH_2ONa + H.$$

Dieser Wasserstoff reduziert nun wieder neue Mengen Aldehydes und so fort. Die Wärmeentwicklung wird immer heftiger und die Menge Alkoholat immer größer, bis endlich beides ausreicht, um die Kondensation einzuleiten. Es war also nun durch einen Versuch zu bestätigen, daß tatsächlich durch Natriumamylat, beziehungsweise -äthylat der Aldehyd sich kondensiere.[2]

III. Versuch.

Zirka 2 *g* trockener Aldehyd wurden mit einem Tropfen einer heißen, konzentrierten Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol versetzt. Sofort traten die aus Versuch I bekannten Erscheinungen der heftigen Temperaturzunahme, Gelbfärbung und Verdickflüssigung auf. Wenn statt des absoluten Alkohols gewöhnlicher 96prozentiger Alkohol verwendet wurde, so trat die Reaktion, wie ich aus zwei Versuchen ersehen konnte, erst nach einiger Zeit ein und auch dann bei weitem nicht so heftig und auch nicht so vollständig verlaufend wie bei Anwendung von absolutem Alkohol.

---

[1] Die Bildung des entsprechenden Alkohols beobachtete auch Lederer bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Isobutyraldehyd. (Monatshefte für Chemie, *22*, 541 [1901]).

[2] Diese Reaktion erinnert an eine Arbeit von Franke und Kohn M., in der auch eine Esterkondensation durch eine metallorganische Verbindung, und zwar durch Magnesiumäthyljodid hervorgerufen wurde (Monatshefte für Chemie, *25*, 865 ff. (1904).


Digitized by Google

Es spielt also, wie es scheint, die Menge der Feuchtigkeit, die dem Aldehyd bei der Behandlung mit metallischem Natrium anhaftet, eine große, für das Gelingen der Kondensation entscheidende Rolle. Meiner Ansicht nach genügt die ganz geringe Menge, um die erste Wasserstoffentwicklung hervorzurufen, vollständig. Anders aber verhält es sich mit der Natriummenge. Hier scheint die Kondensation um so rascher einzutreten, je mehr Natrium mit dem Aldehyd in Berührung ist, d. h. je größer die Oberfläche des Natriums ist, die der Feuchtigkeit, beziehungsweise dem durch Reduktion gebildeten Alkohol als Angriffsfläche dient. Setzt man zu ganz trockenem Aldehyd ein bis zwei Tropfen absoluten Alkohol, so ist natürlich von vornherein gar keine dem Aldehyd anhaftende Feuchtigkeit nötig, da die Wasserstoffentwicklung jetzt durch Alkohol und Natrium bewirkt wird.

Hievon überzeugte ich mich durch einen

IV. Versuch.

10 *g* vollständig trockener Aldehyd wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit einer etwas größeren Menge Natrium versetzt. Hiedurch war selbst nach einstündigem Stehen keine Veränderung des Kolbeninhaltes zu bemerken. Nun setzte ich zwei Tropfen absoluten Alkohol zu und schüttelte um. Sofort begann die Wasserstoffentwicklung, die Temperatur stieg anfangs langsam, dann rapid auf 120° C. und nun traten alle übrigen unter Versuch I beschriebenen Erscheinungen auf. Das Reaktionsprodukt wurde genau so behandelt wie beim ersten Versuch und die Destillation ergab auch genau dasselbe Resultat wie dort, so daß ich mich hier mit dem Gesagten wohl begnügen darf.

Die Ergebnisse meiner bisher beschriebenen Versuche machen es mir sehr wahrscheinlich, daß hier die Erklärung der kondensierenden Wirkung von metallischem Natrium nicht, wie Lederer[1] angibt, in der Bildung von Ätznatron, sondern in der Entstehung von Natriumalkoholat zu suchen ist.

---

1 Monatshefte für Chemie, *22*, 542 und 543 (1901).


Digitized by Google

Hiefür spricht auch der folgende

V. Versuch.

10 *g* Aldehyd wurden mit einer ganz geringen Menge festen Ätzkalis versetzt und eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Da aber weder eine Temperaturerhöhung noch sonst eine Veränderung des Reaktionsgemisches zu bemerken war, wurden noch zirka 0·5 *g* gepulverten Ätzkalis zugesetzt. Auch hiedurch war nach dreistündigem Stehen und Schütteln keine Veränderung hervorgerufen worden. Nun wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler eine Stunde lang auf 50° C. erwärmt und als sich auch dadurch keine Veränderung zeigte, das Wasserbad zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt. Auch dieses war jedoch erfolglos und ich destillierte den Aldehyd wieder ab, wobei er, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, konstant bei 91° C. überging.

Dieses Verhalten steht zwar mit meinen oben dargelegten Betrachtungen in gutem Einklang, nicht aber mit den Angaben von Franke und Kohn[1] und von Lederer.[2] All diese beschreiben eine Einwirkung von festem Ätzkali allerdings auf Isobutyraldehyd, durch die sie Kondensationsprodukte erhielten. So berichten z. B. Franke und Kohn[1] in ihrer Arbeit über »Kondensationspunkte des Isobutyraldehydes«, daß aus dem Isobutyraldehyd das Octoglycol und die Isobuttersäure entstanden sind. Diese können aber nur nach Maßgabe des zugesetzten Kalis entstehen. Ist dessen Menge geringer als das Verhältnis 3 C_3H_7CHO : 1 KOH fordert, so wird nur der entsprechende Teil des Aldehydes zu Glycol und Isobuttersäure umgesetzt; im übrigen bleibt die Reaktion bei der ersten oder zweiten Phase stehen, d. h. bei der Aldolkondensation oder bei der Esterkondensation. Nun habe ich aber, trotzdem ich nur sehr wenig Ätzkali verwendete, weder das eine noch das andere beobachten können und ebenso konnte ich die von

1 Monatshefte für Chemie, *19*, 364 (1898).

2 Ebenda, *22*, 544 (1901).

Digitized by Google

Lederer[1] beobachtete »Polymerisation einer geringen Aldehydmenge« nicht beobachten.

Im Anschlusse hieran möchte ich noch über einige Versuche berichten, die ich, wie schon früher erwähnt, noch vor der Kondensation mit metallischem Natrium anstellte, die mir aber den gesuchten Ester nicht ergaben oder wenigstens nicht in der Menge und Reinheit, daß er einwandfrei nachgewiesen werden konnte. Bei jedem der folgenden Versuche erhielt ich den größten Teil des verwendeten Aldehydes unverändert zurück.

VI. Versuch.

Franke und Kohn L.[2] berichten, daß Isobutyraldehyd und wenig alkoholisches Natron bei gewöhnlicher Temperatur den entsprechenden Ester geben. Hierauf verweisend, schreibt Lieben:[3] »Ob ein solcher Ester auch in allen anderen analogen Fällen sich bildet, bedarf noch des Nachweises«. Durch den folgenden Versuch habe ich jedoch diesen Nachweis einwandfrei nicht erbringen können, obwohl ich eine geringe Menge eines Kondensationsproduktes erhielt, das den Ester hätte vorstellen können, dessen Menge aber zum strikten Nachweis nicht ausreichte.

Experimentelles.

Es wurden 7 *g* Aldehyd mit 1 cm^3 einer 20prozentigen alkoholischen Kalilauge versetzt. Die Temperatur des Gemisches stieg von 24° auf 42° und blieb einige Zeit auf 42°. Nach zweistündigem Stehen schien der Kolbeninhalt etwas dickflüssiger geworden zu sein. Er wurde mit Wasser gewaschen, von diesem getrennt, mit Pottasche getrocknet und nach Abdestillieren des (Alkohols und) Aldehydes (Hauptmenge unverändert) der Destillation im Vakuum unterworfen. Hiebei ging, wie schon p. 713 erwähnt, eine geringe Menge unter Zersetzung bei 22 *mm* Druck von 80 bis 85° C. über (Aldol + Aldehyd) und eine zweite Fraktion (nur sehr wenig) unter 15 *mm* Druck bei zirka 150° C.

---

1 Monatshefte für Chemie, *22*, 544 (1901).

2 Ebenda, *19*, 361 (1898).

3 Ebenda, *22*, 298 (1901).

Digitized by Google

Eine Dampfdichtebestimmung dieser zweiten Fraktion ergab folgendes Resultat:

Substanz-menge	Heiz-flüssigkeit	Kon-stante	Anfangs-druck in *mm* Hg	Druck-erhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht	
					ge-funden	berechnet für $C_{15}H_{30}O_3$
0·0221 g	Anilin (Sdpkt. 183°)	1060	zirka 4 *mm*	112 *mm*	209	258

Durch diesen Versuch hatte sich also der Ester nicht nachweisen lassen.

VII. Versuch.

10 *g* Aldehyd und das gleiche Volumen gesättigter Pottaschelösung wurden im Rohre 17 Stunden hindurch auf 110° C. erhitzt. Hiedurch erlitt der Aldehyd keine Veränderung, sondern ging bei der Destillation unverändert bei 91° C. über.

VIII. Versuch.

Diesmal wurde der Aldehyd mit dem doppelten Volumen gesättigter Pottaschelösung im Rohr 24 Stunden hindurch auf 150° C. gehalten. Der schwach gelbliche Rohrinhalt ergab bei der Destillation wieder hauptsächlich unveränderten Aldehyd[1] und zirka 1 *g* eines unter 13 *mm* bei 155 bis 175° C. siedenden Körpers, der, wie aus seiner Analyse hervorging, wahrscheinlich durch Glycol verunreinigten Ester darstellte. An eine Reinigung konnte ich jedoch wegen der allzu geringen Substanzmenge nicht denken.

In der Pottasche fand ich nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine geringe Menge (0·11 *g*) Methyläthylessigsäure, was dafür spricht, daß sich der Ester zwar gebildet hat, aber durch die Pottaschelösung wenigstens teil-

[1] Auch Rosinger erhielt nach der ersten Einwirkung von Pottasche auf Valeral viel unveränderten Aldehyd (Monatshefte für Chemie, *22*, 548 bis 549 [1901]).


Digitized by Google

weise verseift worden ist zu Glycol und Methyläthylessigsäure.

IX. Versuch.

Aldehyd + Pottaschelösung 48 Stunden hindurch auf 155° C. erhitzt. Hauptprodukt wieder unveränderter Aldehyd. Nur wenige Tropfen gingen unter gewöhnlichem Druck um 240° C. über. (Glycol?) Auch diesmal fand ich in der Pottasche Methyläthylessigsäure.

X. Versuch.

Versuchsbedingungen wie bei IX., nur statt Pottaschelösung feste Pottasche.

Resultat:

I. Fraktion: Hauptmenge; unveränderter Aldehyd.

II. Fraktion: Ein bei 85 bis 95° C. sub 19 *mm* unter Zersetzung siedendes, dickflüssiges Produkt.[1] (Aldol + Aldehyd?)

III. Fraktion: Eine sehr geringe Menge eines um 140° C. sub 15 *mm* übergehenden Körpers.

XI. Versuch.

Aldehyd + feste Pottasche 90 Stunden hindurch auf 200° C. erhitzt. Resultat wie bei X. Nun wurden all die höchstsiedenden Fraktionen, die ich aus den bisherigen Versuchen erhalten hatte, vereinigt (zirka 2 *g*) und einer Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen. Hiebei destillierte von 250 bis 254° C. eine geringe Menge eines dickflüssigen, gelblichen Produktes über, das bei einer Molekulargewichtsbestimmung statt des für den Ester $C_{15}H_{30}O_3$ berechneten Wertes 258 das Molekulargewicht 228 ergab.

Wenn hier also eventuell auch der Ester vorlag, so war er doch noch verunreinigt (durch Glycol?) und daher nicht einwandfrei nachweisbar.

Daß ich durch Einwirkung von Pottasche auf den Methyläthylacetaldehyd den gesuchten Ester rein nicht erhalten habe,

[1] Cf. p. 713.

Digitized by Google

ist vielleicht dadurch zu erklären, daß er, wenn er sich auch gebildet haben sollte, durch die Pottasche gleich wieder verseift worden ist. Hiefür würde die Auffindung der Methyläthylessigsäure in Versuch Nr. VIII und IX sprechen. Außerdem findet sich in einer Arbeit von Franke und Kohn L.[1] über den Isobutyraldehyd folgende Angabe, die mit meinen Beobachtungen in Einklang zu bringen wäre:

»Kocht man den Aldehyd längere Zeit mit fester Pottasche, so findet keine Einwirkung statt. Dieses vielleicht auffällig erscheinende Ergebnis wird sofort verständlich, wenn man sich erinnert, daß sich das Isobutyraldol beim Erhitzen glatt in Aldehyd zurückverwandelt. Es findet hier also eine fortwährende Zersetzung des sich etwa bildenden Aldoles statt. Das Endresultat ist dann natürlich unveränderter Aldehyd.«

E. Derivate des Methyläthylacetaldehydes.

I. Das Oxim (und Nitril.)

17 *g* Aldehyd wurden in wässerigem Alkohol möglichst vollständig gelöst und mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Sodalösung versetzt. Unter CO_2-Entwicklung und mäßiger Erwärmung trat sofort ein von dem Aldehyd ganz verschiedener Geruch auf. Nach zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und nach Abdestillieren des Äthers und Alkohols unter gewöhnlichem Druck destilliert. Hiebei ging bei 749 *mm* Barometerstand von 149 bis 151° C. eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die charakteristischen Oximgeruch zeigte.

Ausbeute 17·5 *g* (theoretisch 19 *g*).

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 359 (1898).


Digitized by Google

Bei einer Stickstoffbestimmung nach Dumas erhielt ich folgendes Resultat:

Substanzmenge	cm^3 feuchter Stickstoff	*mm* Barometerstand	Temperatur	Prozente N	
				gefunden	berechnet für $C_5H_{11}ON$
0·2334 *g*	30 cm^3	748	25° C.	14·10	13·86

Eine Wasserabspaltung des Oxims wurde durch die fünffache Menge Essigsäureanhydrid durch dreistündiges Erhitzen im Rohre auf 140° C. durchgeführt.

Ich erhielt nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Neutralisieren der Essigsäure mit Soda einen nach Blausäure riechenden, ätherischen Auszug, aus dem das Nitril der Methyläthylessigsäure als eine unter gewöhnlichem Druck bei 125° C. siedende, farblose Flüssigkeit herausdestilliert wurde.

II. Das Methyläthylacetaldazin.

Seinerzeit erhielt Franke,[1] als er Hydrazinhydrat auf Isobutyraldehyd einwirken ließ, einen bei 163 bis 165° C. siedenden Körper, der sich als das Isobutyraldazin $C_8H_{16}N_2$ erwies.

Hienach sowie auch nach den grundlegenden Arbeiten von Curtius und dessen Schülern[2] war zu erwarten, daß der dem Isobutyraldehyd analog konstituierte Methyläthylacetaldehyd sich bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat genau so verhalte wie der erstere, was ich auch bestätigt fand. Auch hier reagierten zwei Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Hydrazinhydrat und gaben gemäß der Reaktionsgleichung

---

[1] Monatshefte für Chemie, *19,* 531 und 532 (1898).

[2] Journal für prakt. Chemie, *50,* 508 ff.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH.C\!\!\begin{smallmatrix}H\\ \diagup\\ O\end{smallmatrix} & H_2N \\ + & | .H_2O = \\ \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH.C\!\!\begin{smallmatrix}O\\ \diagdown\\ H\end{smallmatrix} & H_2N \end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH.CH{=}N \\ | \\ \frac{CH_3}{C_2H_5}\!\!>\!CH.CH{=}N \end{matrix} + 3H_2O$$

das Aldazin $C_{10}H_{20}N_2$ des Methyläthylacetaldehydes.

Experimentelles.

Zu 16·5 *g* reinem Methyläthylacetaldehyd brachte ich die berechneten Mengen Hydrazinsulfat (12·8 *g*) und Natriumcarbonat (10·4 *g*), die vorher in einer Reibschale mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt wurden (CO_2-Entwicklung). Schon nach ganz kurzer Zeit trat Reaktion ein, wie aus der Erwärmung des Kolbeninhaltes, aus der Gelbfärbung der Aldehydschichte und dem veränderten Geruche des Reaktionsgemisches zu ersehen war. Unter öfterem Umschwenken wurde nun etwa zwei Stunden lang auf dem mäßig siedenden Wasserbade gekocht, wobei die Gelbfärbung der Ölschichte zunahm, der Aldehydgeruch bald vollständig verschwunden war und ein charakteristischer, dem Isobutyraldazin sehr ähnlicher Geruch auftrat. Das Reaktionsgemisch bestand aus zwei Schichten. Nach dem Erkalten wurden diese im Scheidetrichter getrennt, die untere farblose, wässerige mit Äther zweimal ausgeschüttelt und dieses Extrakt zur oberen, öligen, gelbgefärbten gefügt. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Ätzkali wurde filtriert, der Äther verjagt und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. Hiebei ging fast ohne Vorlauf bei 200 bis 202° C. eine gelblich gefärbte, leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit unzersetzt über.

Die Ausbeute betrug 14·5 *g* (theoretisch 16 *g*).

Im Destillierkolben blieb zirka 1 *g* einer dicken, gelbbraunen, öligen Flüssigkeit zurück, die der geringen Menge

Digitized by Google

wegen jedoch nicht näher untersucht werden konnte. Auch Franke[1] fand diesen Rückstand (Kp. = 230° C.) bei der Destillation des Isobutyraldazins.

Von dem bei 200 bis 202° C. siedenden Körper wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn ausgeführt:

Substanzmenge	Heizflüssigkeit	Konstante	Anfangsdruck in *mm* Hg	Druckerhöhung in *mm* Paraffinöl	Molekulargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
0·0135 *g*	Anilin (Siedepunkt 183°)	1060	zirka 20 *mm*	82 *mm*	174	168

Auch eine Stickstoffbestimmung nach Dumas, die wegen der von Franke[2] beobachteten Schwierigkeiten (»kleine Explosionen im Rohr«) ganz besonders sorgfältig ausgeführt wurde, zeigte mir, daß ich den gesuchten Körper $C_{10}H_{20}N_2$ vor mir habe:

Substanzmenge	*cm*³ Stickstoff	Barometerstand	Temperatur	Gehalt an N in 100 Teilen	
				gefunden	berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
0·3569 *g*	49·5 *cm*³	756·5 *mm*	13·5° C.	16·45	16·6

Verhalten des Methyläthylacetaldazins gegen konzentrierte Salzsäure.

Besonders auffallend war das Verhalten des Isobutyraldazins gegen konzentrierte Salzsäure. Durch Einwirkung der

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 526 (1898).

[2] Ebenda, *19*, 526 (1898).

Digitized by Google

letzteren bewirkte Franke[1] eine Umlagerung des Aldazins in ein Pyrazolinderivat und erhielt so das Chlorhydrat des 4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolins. Andere Aldazine erleiden, wie Franke[2] zeigte, diese Umlagerung durch konzentrierte Salzsäure nicht, sondern geben ziemlich glatt die entsprechenden Aldehyde und Hydrazinbichlorhydrat.

Den Grund dafür, daß das Isobutyraldazin sich gegen Chlorwasserstoff anders verhält als die anderen Aldazine, glaubt Franke in der leichten Beweglichkeit des am tertiär gebundenen C-Atome befindlichen H-Atomes suchen zu müssen.

Es war deshalb zu erwarten, daß das Aldazin des Methyläthylacetaldehydes, das ja auch ein solch »tertiäres H-Atom« enthält, sich ebenso verhalte wie das Isobutyraldazin und durch konzentrierte Salzsäure das Chlorhydrat des Pyrazolinderivates des Methyläthylacetaldehydes gebe, wie folgende Gleichung besagt:

$$\begin{array}{l} {CH_3 \atop C_2H_5}\!\!>CH.CH{=}N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ {CH_3 \atop C_2H_5}\!\!>CH.CH{=}N \end{array} + HCl =$$

$$= \begin{array}{l} {CH_3 \atop C_2H_5}\!\!>C-CH=N \\ \qquad\qquad\diagdown\quad\;\; | \quad .HCl \\ {CH_3 \atop C_2H_5}\!\!>CH-CH-NH \end{array}$$

Nach einer Arbeit von Curtius und Zinkeisen[3] war allerdings die Möglichkeit einer Umlagerung ausgeschlossen, weil nach diesen beiden Forschern nur solche Azine zur Umlagerung in Pyrazolinderivate befähigt sind, welche unter den Substituenten des Azimethylens ($H_2C{=}N{-}N{=}CH_2$) mindestens eine Methylgruppe enthalten und das ist bei dem Methyläthylacetaldazin nicht der Fall. Franke[4] hat nun gezeigt, daß diese

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 858 (1899).
[2] Ebenda, *20*, 855 ff. (1899).
[3] Journal für prakt. Chemie, *58*, 310.
[4] Monatshefte für Chemie, *20*, 855 ff. (1899).

Digitized by Google

Regel keine Gültigkeit besitzt. Tatsächlich ist aber bei einem mit Methyläthylacetaldazin ausgeführten Versuche diese Umlagerung doch nicht eingetreten, sondern ich erhielt neben Aldehyd das Hydrazinbichlorhydrat.

Experimentelles.

Eine trockene ätherische Lösung des Aldazins wurde mit etwas konzentrierter alkoholischer Salzsäure versetzt. Hiedurch trat ziemlich starke Erwärmung ein, Aldehydgeruch trat auf und eine weiße Kristallmasse schied sich aus. Diese wurde nach Entfernen der übrigen Flüssigkeit in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und auskristallisieren gelassen. Die so erhaltenen weißen Kristalle wurden auf einer Tonplatte im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure von dem ihnen noch anhaftenden Alkohol befreit und hierauf einer ungefähren Chlorbestimmung unterzogen.

Es wurden daher 0·2472 *g* Substanz im Wasser gelöst und mit 60 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen Silbernitratlösung versetzt. Hiedurch fiel weißes Chlorsilber aus. Das restliche Silbernitrat wurde mit einer $^1/_{10}$ normalen Rhodanammonlösung zurücktitriert. Verbraucht wurden 13·25 cm^3 der letzteren ($F = 1·013$), was einer Silbermenge von 0·228 *g* oder einer Chlormenge von 0·165 *g* entspricht. Berechnet sind für 0·2472 *g* Substanz (Hydrazinbichlorhydrat): 0·167 *g* Cl.

In 100 Teilen:

		Berechnet auf	
	Gefunden	$N_2H_4.2HCl$	$C_{10}H_{20}N_2.HCl$
Cl........	66·8	67·5	17·3

Hieraus ist also ersichtlich, daß die Umlagerung des Aldazins in das Pyrazolinderivat nicht stattgefunden hat, sondern daß das Aldazin des Methyläthylacetaldehydes durch konzentrierte Salzsäure unter obigen Bedingungen in Aldehyd und Hydrazinbichlorhydrat zerlegt wird.

Digitized by Google

Meine Ausführungen kann ich nicht schließen, ohne einer angenehmen Pflicht nachzukommen und meinem hochverehrten Herrn Lehrer, Hofrat Professor Dr. Adolf Lieben, für das warme Interesse und die stete, fördernde Teilnahme, die er meiner Arbeit entgegenbrachte, innigst zu danken.

Ebenso spreche ich dem Herrn Dozenten Dr. Adolf Franke für seinen stets hilfsbereiten, freundlichen Rat und ganz besonders für die vielen Dampfdichtebestimmungen, die er jedesmal in zuvorkommendster Weise ausgeführt hat, und ebenso dem Herrn Assistenten Dr. Armin Hochstetter für seine freundliche Unterstützung mit Rat und Tat meinen wärmsten Dank aus.

Digitized by Google

Über die Elemente der Yttergruppe

(I. Teil)

von

C. Auer v. Welsbach,

k. M. k. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1906.)

Als ich vor mehr als zwei Jahrzehnten meine Untersuchungen über die Erden des Gadolinits von Ytterby unterbrach, hatte ich die Überzeugung gewonnen, daß eine endgültige Erforschung der Erden der Yttergruppe nur durch großangelegte Arbeiten zu erzielen sei.

Von den Erfolgen meiner Bemühungen auf technischem Gebiete erhoffte ich die Förderung dieses Teiles der chemischen Forschung. Tatsächlich strömte auch in einer von Jahr zu Jahr sich steigernden Menge das wertvollste Rohmaterial auf den Markt. Die wissenschaftlichen Errungenschaften aber hielten mit diesem Segen nicht gleichen Schritt. Obzwar sich viele Chemiker der Erforschung dieser Gebiete zuwandten, blieben umfassende und grundlegende Arbeiten dennoch selten.

So entschloß ich mich denn vor etwa sechs Jahren, mit genügenden Hilfsmitteln ausgerüstet, die Untersuchungen über die Erden der Yttergruppe wieder aufzunehmen.

Nach jahrelanger Arbeit konnte ich, gestützt auf zahlreiche Beobachtungen, den Schluß ziehen, daß fast alle Elemente der Yttergruppe, wie sie die Chemie bisher geschildert hatte, zusammengesetzte Körper seien und daß es im Bereiche der Möglichkeit liege, die wahren Elemente zu isolieren.

Digitized by Google

Dadurch erhielten meine Arbeiten ein bestimmtes, wenn auch fernliegendes Ziel.

Ich habe es zur Zeit noch nicht erreicht; denn einige der neuen Elemente setzten bisnun ihrer Reindarstellung einen nachhaltigen Widerstand entgegen. Dies gilt namentlich für eines der Holmiumelemente, das farblose Salze bilden dürfte, sowie für das diesem chemisch am nächsten stehende Dysprosiumelement.

Daß es aber schließlich gelingen wird, auch diese Körper in reinem Zustande zu gewinnen, unterliegt kaum einem Zweifel und ist wohl nur eine Frage der Zeit.

Die Endergebnisse dieser Untersuchungen werde ich, da sie mir allgemeineres Interesse zu bieten scheinen, in einer Reihe gesonderter Abhandlungen veröffentlichen.

Im folgenden schildere ich die Ausführung der Vorarbeiten sowie den Verlauf der Trennungsprozesse, soweit sie sich auf die Gewinnung der Salze des Ytterbiums, Erbiums, Holmiums und Dysprosiums beziehen.

Die Verarbeitung des Rohmaterials.

Das Rohmaterial bestand aus einer halben Tonne Roh-Ytteroxalate, die von der österreichischen Gasglühlichtgesellschaft aus Monazit dargestellt worden waren.

Sie enthielten ziemlich viel Ceriterden, eine nicht unbeträchtliche Menge Thor und etwas Phosphorsäure.

Da ich in meinen früher erschienenen Arbeiten wiederholt schon über die Verarbeitung von Roherden berichtet habe, so werde ich in der folgenden Darlegung nur die wichtigsten Momente der Scheidungsprozesse hervorheben.

Die schwach feuchten Oxalate wurden in dünner Schichte auf flachen Gefäßen aus Eisenblech ausgebreitet und dann in einer geräumigen Muffe unter Luftzutritt bis zur Rotglut erhitzt. Die carbonathaltigen Oxyde wurden in Salpetersäure gelöst. Die klare, schwach saure Nitratlösung wurde dann mit in Wasser aufgeschlämmten, stark carbonathaltigen Oxyden

Digitized by Google

zur Abscheidung des Cers und Thors in entsprechender Menge versetzt und am Wasserbade längere Zeit digeriert. Der gebildete Niederschlag wurde mit etwas Wasser gewaschen, hierauf in einem Überschusse von Salpetersäure in der Hitze gelöst und mit Ammonnitrat versetzt. Nach dem Erkalten kristallisierte rotes, ein wenig Thor enthaltendes Ceriammonnitrat aus. Durch Einengen der Lauge ließen sich noch mehrmals Cerisalze gewinnen, bis sich schließlich bei höherer Konzentration gelbes Thor-Ceriammonnitrat ausschied.

Die Mutterlauge der Thor-Cersalze wurde nach starker Verdünnung mit Wasser mit Oxalsäure gefällt, die Oxalate in gleicher Weise wie oben behandelt.

Dieses Verfahren ließ ich einigemale wiederholen. Die abgeschiedenen Metasalze enthielten, wie eine später vorgenommene Prüfung zeigte, kein Scandium.

Aus den von den Metasalzen abgezogenen Laugen, die fast frei waren von Cer, Thor, Eisen, Uran u. dgl. m., schied ich direkt, also ohne zu erwärmen, die Ytterelemente durch das Oxydverfahren als basisch salpetersaure Salze ab.

Dies gelingt ganz leicht, sofern die Lösung die richtige Konzentration besitzt und die zuzusetzenden Oxyde genügend fein verteilt sind.

Zur Ausführung dieses Verfahrens, das die Verarbeitung großer Mengen Lauge ohne besondere Mühewaltung gestattet, setzt man der Nitratlösung die in Wasser aufgeschlämmten Oxyde partienweise zu und rührt dann so lange, bis die Umsetzung der Oxyde völlig beendet ist; zumeist erfolgt dies im Laufe einiger Stunden. Die gebildeten basisch salpetersauren Salze setzen sich als schwach rosafarbener Niederschlag leicht ab. Sie werden auf dem Filter gesammelt und mit Wasser, das einige Prozente Salpetersäure enthält, unter Druck gewaschen.

Nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholung dieses Verfahrens enthielt die Mutterlauge nur mehr wenig Erbium. Sie wurde abgestellt. Nun wurde die eine Hälfte der durch die erste Fällung abgeschiedenen basisch salpetersauren Salze, zum Zwecke der Umwandlung in Nitrate, mit Wasser angerührt und so lange stehen gelassen, bis die Bildung der überbasischen Salze beendet war; durch vorsichtiges Zugeben von

Digitized by Google

Salpetersäure ließ sich dann leicht, schon in der Kälte, eine klare, säurefreie Nitratlösung erhalten.

Aus dieser Lösung wurde dann die andere Hälfte der basisch salpetersauren Salze umkristallisiert.

Unter Einbeziehung der Mutterlauge der ersten Fraktion wurde in ähnlicher Weise die zweite verarbeitet und so weiter, bis die Endmutterlauge nur mehr ein schwaches Erbiumspektrum zeigte. Diese Lauge wurde wieder abgestellt. So bildete sich die erste Reihe der basisch salpetersauren Salze.

In den Mutterlaugen der folgenden Reihen stieg der Erbiumgehalt stetig an. So war beispielsweise die Mutterlauge der zehnten Reihe infolge ihres Erbiumgehaltes schon intensiv rosafarben.

Um die Erbiumfraktion möglichst frei von Yttrium zu erhalten, ließ ich den Trennungsprozeß bis zur 21. Reihe fortsetzen. Die Fraktionen dieser letzten Reihe waren voneinander nicht mehr besonders verschieden.

Die ersteren waren etwas reiner rosafarben und an Ytterbium reicher als die letzteren. Im wesentlichen enthielten sie alle neben Erbium Ytterbium, Holmium und Dysprosium. Ihr Gesamtgewicht belief sich auf ungefähr 30 *kg*.

Zur weiteren Trennung dieser Körper bediente ich mich eines neuen Verfahrens, das ich im folgenden in seinen Grundzügen schildern will.

Das Trennungsverfahren.

Bekanntlich bilden die Erden der Yttergruppe als oxalsaure Salze mit Ammonoxalat Doppelsalze, von denen die ammonoxalatreichsten ohne Dissoziation in einer gesättigten Lösung von Ammonoxalat löslich sind. Hiebei zeigen die Salze der verschiedenen Erden beträchtliche Löslichkeitsunterschiede.

So ist beispielsweise Ytterbiumammonoxalat mehr als zehnmal so reichlich löslich als das gleiche Holmiumsalz. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit dieser Doppelsalze, sofern die Ammonoxalatlösung an Ammonoxalat gesättigt bleibt, in außerordentlichem Maße. Beim Abkühlen

Digitized by Google

solcher Lösungen kann man dann beobachten, daß die reichlicher löslichen Salze die Erscheinung der Übersättigung in weit höherem Grade zeigen als die weniger löslichen.

Löst man nun ein Gemenge der reinen Ytteroxalate in kochender, konzentrierter, schwach ammoniakalischer Ammonoxalatlösung auf und läßt die Lösung unter gewissen Vorsichtsmaßregeln langsam erkalten, so erhält man leicht eine Reihe von Fraktionen, die unter sich sehr verschieden sind; während die erste Fraktion sehr holmiumreich ist, enthält die letzte, die Mutterlauge, neben wenig Erbium nur mehr Ytterbium, ist also frei von Holmium. In der Lösung der leichter löslichen Doppelsalze sind somit die schwerer löslichen Salze schwer oder nicht löslich.

Diese und ähnliche Beobachtungen veranlaßten mich, das Verhalten dieser Doppelsalze unter verschiedenen Versuchsbedingungen näher zu untersuchen. Ich gewann durch diese Arbeiten den Eindruck, daß sich auf die fraktionierte Kristallisation der Ammondoppeloxalate ein neues Trennungsverfahren für die Ytterelemente gründen ließe, das, wenn es auch technisch mancherlei Schwierigkeiten biete, dennoch besser und bequemer wäre als alle bisher üblich gewesenen.

Nachdem ich durch die Verarbeitung einer kleinen, nur wenige hundert Gramm umfassenden Menge reiner Ytteroxalate alle Einzelheiten des Verfahrens festgestellt hatte, ging ich an die Verarbeitung im großen.

An dieser Stelle will ich noch bemerken, daß sich die Natriumdoppelsalze ähnlich verhalten wie die Ammonsalze, daß sie aber hauptsächlich ihrer Schwerlöslichkeit wegen sich zur Trennung der Erden nicht eignen.

Die Kaliumsalze hingegen zeigen auffallenderweise ein ganz anderes Verhalten; so leicht löslich sie im allgemeinen sind und so schön sie kristallisieren, so geringfügig ist unter sonst gleichen Versuchsbedingungen der erzielte Trennungseffekt.

Die Ausführung des Trennungsverfahrens.

Die basisch salpetersauren Salze, deren Gewinnung ich oben besprochen habe, enthielten eine kleine Menge Metasalze,

Digitized by Google

die sich vornehmlich in den ersten Fraktionen angehäuft hatten. Zur Abscheidung dieser Verbindungen wurden die basisch salpetersauren Salze mit Wasser anhaltend digeriert, das erkaltete Gemisch von überbasischen Salzen und Nitraten mit konzentrierter Salpetersäure allmählich versetzt, bis die überbasischen Salze fast ganz gelöst waren; die ziemlich konzentrierte trübe Nitratlösung wurde dann filtriert.

Die klare Lösung wurde angesäuert und nach starkem Verdünnen mit Wasser mit warmer gesättigter Ammonoxalatlösung gefällt. Die ammonoxalathaltigen Oxalatfällungen, die überaus feine, keine Konkretionen bildende Niederschläge darstellen, wurden filtriert und gewaschen.

Das Trennungsverfahren wird in folgender Weise eingeleitet. Die noch feuchten Oxalatfällungen werden mit Wasser zu einem gleichmäßigen dünnen Brei angerührt. Von diesem trägt man in eine kochende, wenig freies Ammoniak enthaltende, konzentrierte Ammonoxalatlösung unter beständigem Rühren so viel ein, als sich leicht und schnell darin aufzulösen vermag. Überschreitet man diese Grenze, was eine bleibende Trübung der Lösung zur Folge hat, so muß man schleunigst etwas festes Ammonoxalat zufügen, um die Trübung wieder zum Verschwinden zu bringen. Denn die bei mangelndem Ammonoxalat entstehenden Niederschläge lösen sich, so wie sie längere Zeit gekocht werden, nur sehr schwer und bei großem Überschuß von Ammonoxalat wieder auf.

Die klare, schön rosafarbene Lösung der Ammondoppeloxalate wird noch heiß mit der dreifachen Menge Wasser etwa oder kalt gesättigter Ammonoxalatlösung unter stetigem Umrühren langsam verdünnt. Sollte hiebei eine Trübung entstehen, so setzt man etwas heiß gesättigte Ammonoxalatlösung zu. Man bringt nun die Lösung in eine vorgewärmte, geräumige, am besten halbkugelförmige Porzellanschale, überdeckt sie mit einer Glastafel und läßt die Lauge am Wasserbade oder zweckmäßiger im Thermostaten bei ungefähr 70° C. ruhig stehen.

Je reicher die Lösung an Dysprosium und Holmium ist, desto heißer und konzentrierter hält man sie. Schon nach wenigen Stunden beginnt mit der Kristallisation des Ammon-

Digitized by Google

oxalates die Abscheidung dysprosium- und holmiumreicher Doppelsalze.

Nach 24 Stunden wird die Mutterlauge unter gleichen Vorsichtsmaßregeln, wie oben angegeben, abgegossen, worauf man die in der Schale festsitzende Kristallkruste durch Neigen der Schale abtropfen läßt.

Die Mutterlauge kommt in den Thermostaten zurück und man ermäßigt die Temperatur auf etwa 50° C.

Nun wiederholt man das Abstellen unter allmählichem Herabgehen der Temperatur etwa vier- bis fünfmal. Die letzte Mutterlauge überläßt man in der Kälte mehrere Tage sich selbst.

Man erhält auf diese Weise etwa sieben bis acht Kristallfraktionen, die untereinander bereits auffallende Verschiedenheiten zeigen. Während die erste mehr gelbrot ist, sind die mittleren rein rosafarben, die Endfraktionen blaßrosa, die Mutterlauge aber nach längerem Stehen fast farblos.

Man löst nun die Fraktionen, wenn nötig, unter Zusatz von Ammonoxalat, kochend in möglichst wenig Wasser auf, verdünnt wieder und fraktioniert in der oben geschilderten Weise. Dann vereinigt man die gleichartigen Fraktionen, löst diese wieder und setzt das Verfahren fort, wobei man stets die Mutterlauge der vorhergehenden Fraktion zur Lösung der folgenden verwendet.

Das Ordnen der Fraktionen in die Reihe geschieht nach den Kristallspektren und nicht nach den Spektren der Laugen, weil die kristallisierten Ammondoppeloxalate des Holmiums und Erbiums überaus markante, die ziemlich verdünnten Lösungen dagegen nur unscharfe Spektren haben. Man beobachtet im Spektroskop à vision directe, bei stark verengtem Spalt, am besten im Sonnenlicht oder bei Bogenlicht. Für weniger Geübte empfiehlt sich das erstere, weil die Fraunhoferschen Linien die Orientierung wesentlich erleichtern.

Die Dispersion und Vergrößerung des Instruments muß so stark sein, daß die D-Linien deutlich doppelt erscheinen. Ich benütze für solche Beobachtungen ein geradsichtiges Spektroskop von Browning mit seitlich verstellbarem Spalt.

Aus der Intensität der Streifen, die ein Kristallspektrum zeigt, ist für den mit dem Verfahren Vertrauten der Rückschluß

Digitized by Google

auf die Mutterlauge im allgemeinen ziemlich leicht und sicher möglich.

Immerhin dürften hiebei kleine Versehen nicht ganz auszuschließen sein; doch schaden sie nicht viel.

Wenn man übrigens solche Bestimmungen längere Zeit geübt hat, so schärft sich das Auge für feine Farbennuancen dermaßen, daß es zumeist genügt, die Farbe der Fraktion im diffusen Tageslicht zu beobachten, um über deren Stellung in der Reihe ins klare zu kommen.

Nach mehreren Reihen werden die Anfangsfraktionen blässer, die Holmium- und Dysprosiumstreifen treten immer deutlicher hervor; in den Endgliedern dagegen verschwindet allmählich die Holmiumlinie $\lambda = 535$. Die Fraktionen nehmen mehr und mehr reine Rosafärbung an. Es tritt bald das charakteristische Spektrum des reinen Erbiums auf.

Mit der weiterschreitenden Trennung verschwindet in den Anfangsfraktionen die im Grün liegende Linie des Erbiums, $\lambda = 540$, sie nehmen eine licht orangegelbe Färbung an. Ihre Schwerlöslichkeit macht sich mehr und mehr geltend und man muß, um sie völlig in Lösung zu bekommen, der kochenden Mischung häufig Ammonoxalat zusetzen. Die am Ende der Reihe stehenden, erbiumhaltigen Fraktionen werden immer blässer. Das Absorptionsspektrum verändert sich allmählich; die charakteristische Linie im Grün verschwindet nach und nach und es tritt ein neues Erbiumspektrum, das ich mit »Spektrum Er γ« bezeichnen will, immer deutlicher hervor.

Nach wiederholtem Eindampfen zeigen die Endmutterlaugen keine Färbung mehr. Mit dem weiteren Fraktionieren scheiden sich daraus farblose Kristallaggregate aus, die viel überschüssiges Ammonoxalat enthalten.

Nun läßt man die Laugen in der Kälte längere Zeit stehen; es scheiden sich abermals ytterbiumreiche Niederschläge aus. Sobald die Anfangs- und Endglieder der langen Reihe ihrer Menge nach gering werden, stellt man sie zurück, bis nach mehrmaliger Wiederholung der Kristallisationsprozesse, nach mehreren Reihen — wie ich in der Folge kurz sagen will — gleichartige Produkte gewonnen worden sind.

Digitized by Google

Man vereinigt dann die gleichen Fraktionen und schließt sie der Reihe als äußerste Glieder wieder an.

Mit der vorstehenden, in allgemeinen Zügen gehaltenen Schilderung glaube ich die Art des Trennungsverfahrens, soweit es wissenschaftliches Interesse bietet, genügend gekennzeichnet zu haben und will daher eine eingehende Besprechung der langwierigen Trennungsarbeiten selbst, die nur ermüdend wäre, unterlassen.

Nur einige für die Entwicklung der Arbeiten bemerkenswerte Momente will ich noch hervorheben. Die erste Verarbeitung erfolgte natürlich in zahlreichen Parallelreihen. Da die Reihen weit mehr Erbium enthielten, als zur wissenschaftlichen Erforschung dieses Körpers fürs erste nötig war, so wurde ein großer Teil der wenig Holmium enthaltenden Erbiumfraktionen schon anfangs zurückgestellt. Sämtliche Fraktionen wurden schließlich in eine Hauptreihe vereinigt. Nach 40 Reihen etwa zeigten die Anfangsglieder der Hauptreihe kein Holmiumspektrum mehr; sie wurden abgestellt. An sie reihte ich bald andere an und später ließ ich regelmäßig jede erste Kristallfraktion aus dem Prozesse ausschalten. So bildete sich allmählich eine lange Reihe von Fraktionen, die alle mehr oder weniger voneinander verschieden waren. An diese schlossen sich die aus den Reihen abgestellten Endmutterlaugen an, die von zehn zu zehn Reihen etwa vereinigt worden waren. Sie wurden nochmals in systematischer Weise fraktioniert und die erhaltenen Fraktionen den übrigen angereiht.

Mit diesen war die Zahl der Fraktionen auf etwa 100 gestiegen. Sie boten in ihrer Gesamtheit ein selten instruktives Bild. Die erst abgestellten Fraktionen waren fast weiß, die folgenden, etwa bis zur 15., blaßgelb, dann wurden sie orangegelb, während sie gegen die Mitte zu mehr und mehr Rosafärbung annahmen. Auf die prachtvoll rosafarbenen Erbiumfraktionen folgten blaßrosa gefärbte, bis sich zuletzt gegen Ende der Reihe die farblosen Ytterbiumsalze anschlossen.

Im durchfallenden Licht direkt beobachtet, zeigten die ersteren Kristallfraktionen ein etwas verändertes Dysprosiumspektrum neben Spuren des Neodymspektrums. Die blaßgelben

Digitized by Google

gaben das normale Dysprosiumspektrum, die rein orangegelben das Holmiumspektrum, während die intensivst rosa gefärbten Fraktionen nur das charakteristische Erbiumspektrum erkennen ließen.

Mit dem Verblassen der Rosafärbung veränderte sich das Erbiumspektrum und ging allmählich in das Spektrum Er γ über. Von da ab nahmen die Bänder des Thuliums an Stärke stetig zu, bis sie in den nur wenig rosafarbenen Fraktionen ihre größte Intensität erreichten; in den fast farblosen wurden sie nach und nach wieder schwächer, verloren sich indessen gänzlich erst in den völlig farblosen Ytterbiumfraktionen.

Ähnliche, wenngleich nicht so deutliche Unterschiede zeigten die Nitratlösungen.

Die visuelle Untersuchung der Funkenspektren gab bemerkenswerte Resultate. In den ersten Fraktionen, die ein überaus kompliziertes Spektrum besaßen, ließen sich Linien erkennen, die mit Linien bekannter Elemente nicht zu koinzidieren schienen. Die blaßgelben und gelben Fraktionen gaben ein mehr oder weniger reines Spektrum des gewöhnlichen Holmiums, während die orangegelben, also gerade jene, die das intensivste und reinste Absorptionsspektrum des Holmiums zeigten, neben einem zumeist glänzenden Yttriumspektrum die charakteristischen Linien des Holmiums vermissen ließen; dafür traten andere sehr linienreiche Gruppen auf. Ihr Vorherrschen bewirkte es mitunter, daß das etwas verblaßte Yttriumspektrum wie auf hellem Grunde erschien.

In den stärker rosa gefärbten Fraktionen verlor sich das Yttriumspektrum wieder. Die intensiv rosa gefärbten Fraktionen gaben das Funkenspektrum des Erbiums. Mit dem Blässerwerden der Fraktionen begann das Spektrum des Ytterbiums immer deutlicher hervorzutreten, bis es in den farblosen Fraktionen seinen vollen Glanz besaß.

Beachtenswerte Ergebnisse lieferte auch die eingehende Untersuchung der Endmutterlaugen, die naturgemäß die am leichtesten löslichen Anteile der Doppeloxalate enthielten. Die ersteren dieser Laugen, die ich schon zu Beginn der

Digitized by Google

Trennungsprozesse in Arbeit nahm, enthielten Thorium als Metasalz, daneben etwas Uran, dann Eisen sowie andere Körper, die teils aus den großen Mengen des verbrauchten Wassers, teils aus dem Ammonoxalat stammten; darunter fanden sich Tonerde, Kieselsäure, Alkalien u. dgl. m. Von seltenen Erden ließen sich nur etwas Ytterbium und eine winzige Menge Scandium nachweisen.

Auch die übrigen Endmutterlaugen unterwarf ich einer genauen Prüfung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurden sie vorsichtig bis zur völligen Abscheidung der Erdoxalate mit Salpetersäure versetzt. Die von den Oxalaten abfiltrierte Lauge wurde eingedampft und der Rückstand verglüht. Das feuerfeste Residuum enthielt neben viel Kieselsäure und Tonerde eine kleine Menge Platinmetalle, dann merkwürdige zinnähnliche Elemente sowie eine ganz geringe Menge seltener Erden. Ich vereinigte letztere, nachdem ich sie wieder in Oxalate verwandelt hatte, mit der erst gewonnenen Oxalatfällung. Diese Oxalate enthielten abermals etwas Thorium, sonderbarerweise aber kein Scandium mehr. Nach Abscheidung des Thoriums löste ich die Oxalate der Erden neuerdings in ammoniakalischer Ammonoxalatlösung auf, filtrierte von der ungelöst gebliebenen Kieselsäure ab und fraktionierte die Lösung vorsichtig bis auf einen kleinen Rest. Dieser sollte nun reinstes Ytterbium enthalten. Allein dieser Annahme widersprach der Spektralbefund; denn das Funkenspektrum, das frei war von Linien fremder Körper, zeigte, mit dem gewöhnlichen Ytterbiumspektrum verglichen, höchst auffallende Veränderungen. Sie bildeten das erste sichere Anzeichen für die Zerlegbarkeit des Ytterbiums.

Ich habe es unterlassen, dieser Abhandlung Zeichnungen der verschiedenen Spektren beizugeben, weil ich in den eingangs erwähnten Spezialarbeiten auf alle charakteristischen Spektren zurückkommen werde.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Reduktion des Formisobutyraldol und sein Oxim

von

Rudolf Böhm.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Das Oxim des Formisobutyraldol wurde von Wessely (Monatshefte, 1900, Aprilheft) als eine farblose, dicke, wenig bewegliche Flüssigkeit dargestellt, die unter 18 *mm* bei 129° siedet und beim Erkalten zu einer großstrahligen Masse erstarrt. Auf Anregung des Herrn Hofrates Adolf Lieben wurde das Verhalten des Oxim bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geprüft.

Destillation des Oxim.

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß sich das Oxim bei der Destillation gleich verhält, ob es nun fest und ganz trocken oder als mehr oder minder feuchtes Öl verwendet wird. Bei Wasserbadtemperatur bleibt es unverändert und erst bei ungefähr 120° beginnt die Reaktion. Nun wurde eine größere Menge des Oxim über freier Flamme gelinde erhitzt, so daß die Temperatur ganz allmählich stieg. Es trat sehr bald eine leichte Bräunung der früher farblosen Flüssigkeit ein und gleichzeitig wird der Geruch von Isobutyraldehyd wahrgenommen. In dem Maße, als die Braunfärbung des Oxim zunimmt, geht ein farbloses, öliges Destillat über, das sich in der Vorlage in zwei Schichten trennt. Die Zersetzung des Oxim schreitet mit Zunahme der Temperatur fort, bis endlich bei ungefähr 220° ein braunes Öl übergeht, während die zähflüssige Masse im Kolben tief dunkel gefärbt ist.

Digitized by Google

Im Rohr des Fraktionierkolbens setzt sich auch jetzt eine kleine Menge eines in weißen Kristallen erstarrenden Körpers ab. Von dem anhaftenden Öle abgepreßt, bildet er große Prismen, die augenscheinlich dem rhombischen System angehören. Die Kristalle lösen sich in Wasser ungleich leichter als in Äther, schmelzen bei 117° und geben, mit Natraunlauge erhitzt, Ammoniak. Sie bilden sich in so geringer Menge, daß trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche es nicht gelang, eine für die Untersuchung dieses Körpers notwendige Menge zu erhalten.

Nach beendigter Destillation bleibt im Kolben eine erhebliche Menge Kohle zurück.

Die schwerere Schichte des Destillats ist Wasser. Nach Entfernung desselben wurde die ölige Schichte nach sorgfältiger Trocknung mit Natriumsulfat durch wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck in zwei Fraktionen zerlegt, die unter 34 *mm* bei 65°, beziehungsweise 120° sieden.

Die Ausbeute ist, namentlich was die letztere Fraktion anbelangt, eine geringe.

Nitril der α-Dimethylhydracrylsäure.

Die unter 34 *mm* bei 120° siedende Fraktion ist ein farbloses, schwach lauchartig riechendes Öl, das sich bei Luftzutritt leicht bräunt und unter 15 *mm* bei 103°, unter 11 *mm* bei 97° siedet. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung.

Analyse.

0·2464 *g* Substanz gab 0·5482 *g* CO_2 (0·1495 *g* C) und 0·2030 *g* H_2O (0·0225 *g* H).

0·1776 *g* Substanz gab 22·86 cm^3 N (23°, 744 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für C_5H_9NO	Gefunden
C	60·60	60·67
H	9·09	9·15
N	14·14	14·19

Digitized by Google

Die Analyse läßt erkennen, daß dieser Körper aus dem Oxim durch Verlust von einem Molekül Wasser entstanden ist. Der lauchartige Geruch deutet auf das Nitril hin. Die Verseifung müßte in diesem Falle die Oxypivalinsäure ergeben, was in der Tat der Fall ist. 5 *g* des Öles wurden mit 50 *g* 15prozentiger Salzsäure eine Stunde lang auf dem schwach siedenden Wasserbade erhitzt. Es trat bald Lösung des Öles ein. Nach dem Ausäthern und Verdampfen des Äthers wurden die bereits von Wessely gefundenen Kristalle der Oxypivalinsäure erhalten. Die Kristalle wurden an ihrer charakteristischen Gestalt, Prismen, die auf den Längsflächen gerieft sind, und an ihrem Schmelzpunkt 125° erkannt.

Von der Säure wurde das Calciumsalz dargestellt. Die heiße Lösung der Säure wurde mit $CaCO_3$ in geringem Überschuß versetzt, bis das Aufbrausen aufhört, und dann eine halbe Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Beim Eindunsten der Lösung schieden sich schwach gelb gefärbte, körnige Kristalle ab, die sich in Alkohol schwer lösen. Sie sind bei 230° noch nicht geschmolzen. Behufs Analyse wurde das Salz im Toluolbade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0·2316 *g* Substanz gab 0·0477 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_6Ca$	Gefunden
CaO......	20·43	20·58

Anhydrid.

Die unter 34 *mm* bei 65° siedende Fraktion des aus dem Oxim erhaltenen Destillats ist ein farbloses, leicht flüchtiges Öl mit angenehmem, ätherischem Geruche. Es siedet unter 9 *mm* bei 57° und ist bei gewöhnlichem Druck unzersetzt, bei 137° flüchtig.

Analyse.

0·1887 *g* Substanz gab 0·4181 *g* CO_2 (0·1140 *g* C) und 0·1551 *g* H_2O (0·0172 *g* H).

0·1565 *g* Substanz gab 20·4 cm^3 N (22$^1/_2$°, 745·5 *mm*).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet für C_5H_9NO	Gefunden
C	60·60	60·41
H	9·09	9·13
N	14·15	14·41

Die Analyse gibt also wieder einen Körper an, der aus dem Oxim durch Verlust eines Moleküls Wasser entstanden ist. Es kann nur das Isonitril oder ein Anhydrid sein. Gegen die erste Annahme spricht schon der angenehme Geruch. Die Untersuchung ergab unzweifelhaft die Anhydridnatur.

Bei der Verseifung mußte das Öl, falls es das Anhydrid ist, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in das Formisobutyraldol und Hydroxylamin gespalten werden.

Es wurden 3 *g* desselben mit 30 *g* 10prozentigem HCl am Rückflußkühler zwei Stunden erhitzt. Allmählich trat Lösung ein. Nach dem Ausäthern, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das sehr bald zu einem weißen, kristallinischen Körper erstarrte, der alle Eigenschaften des Formisobutyraldol hatte. Er schmolz bei 90° und gab einen Silberspiegel. Die nach dem Ausäthern zurückbleibende Flüssigkeit wurde auf ihr Verhalten Fehling'scher Lösung gegenüber geprüft. Es trat sogleich Abscheidung von Cu_2O ein.

Über die Konstitution des Körpers geben die beiden möglichen Arten der Wasserabspaltung Aufklärung. Es kann entweder der Hydroxylwasserstoff der Gruppe CH_2OH oder, ohne daß die Hydroxylgruppe angegriffen wurde, ein anderes Wasserstoffatom derselben Gruppe bei der Wasserabspaltung verwendet worden sein. Die beiden Strukturmöglichkeiten werden durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C-CH{=}N \quad (C-CH_2-O-N\ \text{Ring}) \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}\!\!>C-CH{=}N \quad (C-CHOH-N\ \text{Ring})$$

CH₃>C—CH=N / CH₃ | / CH₂O — oder — CH₃>C—CH=N / CH₃ \ / CHOH.

Digitized by Google

Da nun Natrium unter sofortiger Wasserstoffentwicklung auf den Körper einwirkt und auch Essigsäureanhydrid unter bedeutender Wärmeentwicklung in Reaktion tritt, wodurch ein unter gewöhnlichem Druck bei 103° siedendes Öl mit ausgesprochenem Estergeruch erhalten wurde, so gibt ohne Zweifel die zweite Formel die Konstitution des Anhydrids an.

Essigsäureester des Nitril der α-Dimethylhydracrylsäure.

Es wurde auch versucht, das Nitril der α-Dimethylhydracrylsäure aus dem Oxim des Formisobutyraldol durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Zu dem Behufe wurden 10 *g* Oxim, 10 *g* entwässertes Natriumacetat und 35 *g* frisch destilliertes Essigsäureanhydrid in Reaktion gebracht. Es trat sogleich eine sehr starke Erwärmung ein. Nach beendigter Reaktion wurde auf dem Rückflußkühler fünf Minuten erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen. Es schied sich ein braunes, esterartig riechendes Öl ab, das nach dem Ausäthern bei 11 *mm*, beziehungsweise 15 *mm* destilliert wurde. Es ging bei $91^1/_2$°, beziehungsweise 97° ein farbloses Öl über, das einen sehr angenehmen esterartigen und gleichzeitig schwach lauchartigen Geruch hatte.

Analyse.

0·2104 *g* Substanz gab 0·4549 *g* CO_2 (0·1240 *g* C) und 0·1583 *g* H_2O (0·0176 *g* H).

0·1608 *g* Substanz gab 14·35 cm^3 N (21°, 745·8 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2$	Gefunden
C	59·57	58·99
H	7·80	8·36
N	9·93	9·97

Eine Verseifung zur weiteren Begründung der chemischen Natur dieses Körpers auszuführen, schien mir kaum notwendig zu sein, da die analytischen Daten und seine physikalischen Eigenschaften ihn zweifelsohne als Ester charakterisieren.

Digitized by Google

Da ich zur Zeit, als ich den Ester dargestellt hatte, das Nitril der α-Dimethylhydracrylsäure noch nicht durch Destillation des Formisobutyraldoloxim erhalten hatte, so versuchte ich, durch Abspaltung der Acetylgruppe das Nitril daraus zu gewinnen. Allerdings war ja die Wahrscheinlichkeit, daß bei der Verseifung die Nitrilgruppe unangegriffen bleibt, sehr gering. Die Versuche bestätigten dies, denn die verschiedenartigsten verseifenden Mittel führten stets zur Oxypivalinsäure. Ich versuchte daher die Gruppe $CH_2O.OC.CH_3$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die Gruppe COOH zu verwandeln. Dadurch hätte ich das bisher unbekannte Halbnitril der Dimethylmalonsäure erhalten, einen Körper, den bekanntlich Markonikoff[1] vergeblich versuchte aus Bromisobuttersäure darzustellen und der auch aus Cyanisobutyraldehyd nicht zu erhalten ist.

Oxydation.

5·7 *g* reiner Nitrilester, der im Wasser suspendiert war, wurde tropfenweise mit der berechneten Menge (10 *g*) Kaliumpermanganat in fünfprozentiger Lösung versetzt. Es trat unter Bildung von Braunstein sogleich eine Entfärbung ein, anfangs rasch, später immer langsamer, so daß nach einem kleinen Zusatz von Kaliumpermanganat schon stundenlanges Warten nötig war, damit unter heftigem Umschütteln eine neu zugesetzte, geringe Menge des Oxydationsmittels entfärbt wurde. Später trat sogar nach mehrtägigem Stehen in der Kälte keine Entfärbung ein. Die Oxydation wurde daher in der Wärme fortgesetzt, indem das Gefäß anfangs in Wasser von 40° eingetaucht wurde, später längere Zeit darin stehen blieb. Da trat wieder dieselbe Erscheinung ein wie vorher in der Kälte. Die Entfärbung erfolgte im Anfange rasch, später immer langsamer, endlich nur nach tagelangem Warten. Der Estergeruch nimmt aber immer mehr ab, während gleichzeitig Lösung des Öles eintritt, insofern als die ganze Flüssigkeit einen immer mehr

[1] A. *182,* 336. Die in Beilstein, III. Auflage, 1893, p. 667, angeführte Darstellung der Dimethylmalonsäure aus Cyanisobuttersäure mit dem Hinweise auf Markownikoff's Arbeiten beruht somit auf einem Irrtum.

Digitized by Google

homogenen Charakter annimmt. Als endlich nach längerer Zeit der Geruch vollständig verschwunden und die Flüssigkeit ganz gleichartig war, wurde vom abgeschiedenen Braunstein abgesaugt, derselbe ausgekocht, die Lösung ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Es blieb ein Öl zurück von esterartigem Geruch, wahrscheinlich von geringen Mengen unveränderten Esters, das zu einer großstrahligen Masse erstarrte. Von dem daranhängenden Öle auf einer Tonplatte abgepreßt, bildet es große, weiße Kristallblätter. Die Kristalle sind in Wasser leicht löslich und schmelzen bei 56 bis 57°.

Analyse.

0·1634 *g* Substanz gab 0·3196 *g* CO_2 (0·0872 *g* C) und 0·0939 *g* H_2O (0·0104 *g* H).

0·1638 *g* Substanz gab 18·2 cm^3 N (21°, 746 *mm*).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_7NO_2$	Gefunden
C	53·09	53·34
H	6·19	6·38
N	12·38	12·47

Der Analyse nach ist dieser Körper das Halbnitril der Dimethylmalonsäure.

Die Cyanisobuttersäure mußte aber auch durch Oxydation des Nitril der α-Dimethylhydracrylsäure, bekanntlich eines der Destillationsprodukte des Formisobutyraldoloxim, entstehen. Es wurde auch diese Oxydation ausgeführt, um den Verlauf derselben zu studieren und größere Mengen der Cyanisobuttersäure behufs Konstitutionsbestimmung zu erhalten.

2 *g* Nitril, im Wasser suspendiert, wurden mit einer vierprozentigen Lösung von der berechneten Menge (4 *g*) Kaliumpermanganat tropfenweise unter Umschütteln versetzt. Die Lösung entfärbte sich anfangs sofort unter Braunsteinabscheidung und ganz bedeutender Temperaturerhöhung, so daß das Gefäß abgekühlt werden mußte. Auch noch später zugesetzte

Digitized by Google

Mengen des Oxydationsmittels entfärben sich leicht. Die Oxydation des Nitril verläuft also lebhafter als die des Ester. Nachdem ungefähr die Hälfte der berechneten Menge Kaliumpermanganat zugesetzt worden war, ließ die Heftigkeit der Reaktion nach; es dauerte geraume Zeit, bis neue Mengen entfärbt wurden und auch eine Temperaturerhöhung war nicht mehr wahrzunehmen. Immerhin tritt aber bei genügend langem Stehen in der Kälte vollständige Entfärbung ein. Da ich mich durch die Kürze der Zeit genötigt sah, die Reaktion zu beschleunigen, tauchte ich das Gefäß in Wasser von 40°. Die Reduktion trat unter ganz bedeutender Temperaturerhöhung sogleich wieder ein. Der Geruch des Nitril schwindet allmählich ganz. Nach dem Absaugen und Auskochen, Ansäuern mit Schwefelsäure, Ausäthern, Trocknen und Verdampfen blieb ein Öl zurück, das sehr deutlich den Geruch nach Isobuttersäure hatte und erst nach längerem Stehen im Exsikkator über Kaliumhydroxyd teilweise zu denselben Kristallen erstarrte, die bei der Oxydation des Ester erhalten wurden. Die Identität der Kristalle wurde an ihrem gleichen Schmelzpunkte erwiesen. Die beschleunigte Oxydation hatte also die Abspaltung eines Atoms Kohlenstoff und die Bildung der Isobuttersäure zur Folge. Die erhaltenen geringen Mengen von Cyanisobuttersäure genügten zum Konstitutionsnachweise nicht. Ich werde nächstens darüber berichten, sobald ich die bereits begonnene Untersuchung beendet habe.

Reduktion des Formisobutyraldol.

I. Reduktion mit Natriumamalgam.

Das Formisobutyraldol wurde bereits von Wessely (Monatshefte, XXI. B., 1900) mit Aluminiumamalgam und mit Eisen und Essigsäure reduziert und in beiden Fällen wurde das Pentaglycol erhalten. Da Formisobutyraldol durch auffallende Analogie mit dem Benzaldehyd verknüpft ist, lag es nahe, diejenigen Reduktionsmittel einwirken zu lassen, die Benzaldehyd in Hydrobenzoin verwandeln. Als erstes wurde Natriumamalgam verwendet.

Digitized by Google

5 *g* Aldol in wässeriger Lösung wurden mit 70 *g* vierprozentigem Natriumamaigam (diese Menge entspricht der $2^1/_2$ fachen Menge des berechneten Wasserstoffes) in Berührung gebracht. Als nach drei Tagen die Wasserstoffentwicklung fast ganz aufgehört hatte, war äußerlich keine Veränderung wahrzunehmen. Die Lösung wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äther blieb ein Öl zurück, das nach kurzer Zeit zu langen weißen Nadeln erstarrte, die noch mit wenig Öl durchtränkt waren. Nach dem Entfernen des Öles wurden 2 *cm* lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, die nach dem süßen Geschmacke, Schmelzpunkt 127°, Siedepunkt unter 740 *mm* bei 205°, sich als Pentaglycol erwiesen. Zur vollständigen Identifizierung wurden die Kristalle noch verbrannt.

Analyse.

0·1735 *g* Substanz gab 0·3656 *g* CO_2 (0·0997 *g* C) und 0·1781 *g* H_2O (0·0198 *g* H).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$	Gefunden
C........	57·69	57·47
H........	11·53	11·41

Durch Natriumamalgam wird also Formisobutyraldol im Gegensatz zu Benzaldehyd nur zu seinem entsprechenden Alkohol reduziert.

II. Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Die Reduktion mit Zink und Salzsäure verläuft in anderer Weise als die soeben beschriebene Reduktion. Die zahlreich angestellten Versuche zeigten indessen, daß der Verlauf der Reduktion wesentlich von den Versuchsbedingungen abhängt und durch Temperaturverhältnisse modifiziert werden kann. Fügt man zur Lösung des Aldol, in der sich die berechnete Menge Zink befindet, sogleich die ganze Menge Salzsäure

Digitized by Google

dazu, so verläuft die Reaktion in anderer Art, als wenn man die Säure tropfenweise in dem Maße, als das Zink verbraucht wird, zufließen läßt und auf diese Weise einen Überschuß von Salzsäure in der Lösung stets vermeidet. Im ersten Falle erhält man ein kristallisiertes und ein sehr schwer erstarrendes ölartiges Reduktionsprodukt; im zweiten Falle nur das ölartige. Der Verlauf der ersten Reduktion ist folgender: Löst man 5 *g* Aldol in der 25fachen Menge Wasser, gibt dazu 4·9 *g* Zink und 14 *g* Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·190 (diese Mengen entsprechen dem dreifachen der berechneten Wasserstoffmenge) und vermindert die entstehende Reaktionswärme durch Abkühlen, so bemerkt man sehr bald eine durch ein gebildetes Öl hervorgerufene Trübung der Flüssigkeit. Nach einigen Tagen bildet sich an der Oberfläche der Lösung eine Kristallhaut und bald darauf ist das ganze Öl zu einem deutlich kristallisierten Körper erstarrt. Saugt man die Kristalle ab und läßt die Lösung stehen, so kann man sogleich wieder eine Trübung wahrnehmen, der sehr bald die Abscheidung desselben Körpers folgt. Man kann dies zweimal und öfter wiederholen und auf diese Art immer neue, allerdings sehr kleine Mengen der Kristalle erhalten. Die Menge des auf diese Weise abgeschiedenen kristallisierten Körpers betrug 2 *g*. Wird die Lösung im Schacherlapparat ausgeäthert, so erhält man ein Öl, das außerordentlich schwer erstarrt. Mitunter ragen aus dem Öle 3 *cm* lange Spieße heraus, die mit einem Bestandteil des kristallisierten Reduktionsproduktes identisch sind. Die Menge des ölartigen Körpers betrug etwa 2 *g*. Dieses ölartige Produkt allein ohne den kristallisierten Körper erhält man aber, wenn man die Säure zur Lösung des Aldol (1 : 30), in der sich das Zink befindet, tropfenweise in dem Maße, als sie verbraucht wird, zufließen läßt. Allerdings bleibt dabei eine größere Menge des Aldol unverändert zurück. Die Untersuchung dieses ölartigen Reduktionsproduktes ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, die ihren Hauptgrund darin haben, daß dieser zähe, leimartige Körper außerordentlich schwer zum Erstarren zu bringen ist. Nach monatelangem Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wurde ein allmähliches Festwerden zu kleinen, büschelförmig gruppierten Nadeln wahrgenommen. Vorläufig

Digitized by Google

ist er noch nicht so weit erstarrt, um endgültige Resultate bei seiner Untersuchung erwarten zu können.

Untersuchung des kristallisierten Reduktionsproduktes.

In dem nach dem Absaugen erhaltenen Kristallbrei kann man mit freiem Auge zweierlei Kristalle erkennen: kleine, verfilzte, nadelförmige und groß ausgebildete, prismatische Kristalle. Beide sind übrigens derselbe Körper, obwohl in dem Kristallbrei zwei Bestandteile vorkommen. Zur Trennung derselben kann man entweder Wasser oder Alkohol verwenden. Kocht man die Kristalle mit Wasser, so bildet sich ein Öl, das sich bei größeren Mengen des Lösungsmittels darin vollständig auflöst, während ein fester Körper zurückbleibt, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in prachtvollen, seidenglänzenden Nadeln kristallisiert, die zu büschelförmigen, radial angeordneten Kristallgruppen vereinigt sind. Diese Kristalle sind in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol, Petroläther und Aceton leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist $137^1/_2°$.

Aus der wässerigen Lösung wurden durch Verdunsten im Vakuumexsikkator große prismatische Kristalle erhalten, von denen einzelne Kombinationen von Prismen und Pyramiden zeigen. Diese Kristalle zeigen ein ausgesprochenes Vermögen, Zwillinge, Drillinge und sogar kettenförmige Vereinigungen zu bilden. Sie sind in allen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Läßt man ihre alkoholische Lösung langsam verdunsten, so erhält man 3 bis 4 *cm* lange, feine Spieße, dieselben, die, wie früher erwähnt, auch aus dem ölartigen Reduktionsprodukte herauswuchern. Der Schmelzpunkt dieser prismatischen und spießigen Kristalle ist $63^1/_2°$.

Herr Demonstrator Himmelbauer vom I. mineralogischen Institut der Universität Wien hatte die Freundlichkeit, beide Arten von Kristallen auf ihr System zu untersuchen. Die nadelförmigen Kristalle kristallisieren rhombisch, die prismatischen tetragonal, speziell sphenoidisch-hemiedrisch.

Besser als mit Wasser kann man die beiden Körper durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol trennen.

Die Menge des bei höherer Temperatur schmelzenden Körpers kann durch Erhöhung der Temperatur während der

Digitized by Google

Reduktion ganz erheblich vergrößert werden. Unterdrückt man nämlich die Reaktionswärme, so bildet sich eine ganz geringe Menge der nadelförmigen Kristalle und der Kristallbrei besteht zum allergrößten Teil aus den prismatischen Kristallen. Wenn man aber die Reaktionswärme nicht hemmt, sondern sie durch Eintauchen des Gefäßes in warmes Wasser erhöht, dann nimmt die Menge des schwerer schmelzbaren Körpers zu.

Wird die Reduktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt, dann gelingt es sogar, außer den beiden kristallisierten und dem ölartigen Reduktionsprodukte noch einen vierten Körper, allerdings vorläufig in ganz geringer Menge, zu isolieren. Er ist in Alkohol noch schwerer löslich als die bei $137^1/_2°$ schmelzenden Nadeln, kristallisiert in diamantglänzenden Tafeln und schmilzt bei 184°.

Analyse der bei $137^1/_2°$ schmelzenden Nadeln.

I. 0·1734 *g* Substanz gab 0·4051 *g* CO_2 (0·1104 *g* C) und 0·1621 *g* H_2O (0·0180 *g* H).

II. 0·1785 *g* Substanz gab 0·4163 *g* CO_2 (0·1135 *g* C) und 0·1686 *g* H_2O (0·0187 *g* H).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$	Gefunden	
		I	II
C........	63·82	63·54	63·61
H........	10·63	10·35	10·50

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in ätherischer Lösung gab folgendes:

Gewicht des Lösungsmittels 15·828 *g*, $k = 21·6$.

Gewicht der Substanzen	Siedepunkt-erhöhung	Molekulargewicht	
		Gefunden	Berechnet
I.....0·0632 *g*	0·05	172	188
II.....0·0518 *g*	0·042	169	

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzollösung gab überraschenderweise das doppelte Molekulargewicht.

Digitized by Google

Gewicht des Lösungsmittels 12·0212 *g*, $k = 52·5$.

Gewicht der Substanzen	Gefrierpunkt-erniedrigung	Molekulargewicht Gefunden	Berechnet
I....0·0311 *g*	0·037	367	376
II....0·0870 *g*	0·070	391	

Analyse des bei 63 $^1/_2$° schmelzenden Körpers.

I. 0·1634 *g* Substanz gab 0·3800 *g* CO_2 (0·1036 *g* C) und 0·1544 *g* H_2O (0·0171 *g* H).

II. 0·1738 *g* Substanz gab 0·4058 *g* CO_2 (0·1106 *g* C) und 0·1644 *g* H_2O (0·0182 *g* H).

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_3$	Gefunden I	II
C........	63·82	63·41	63·68
H........	10·63	10·49	10·51

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzollösung ergab:

Gewicht des Lösungsmittels 16·6616 *g*, $k = 52·5$

Gewicht der Substanzen	Gefrierpunkt-erniedrigung	Molekulargewicht Gefunden	Berechnet
I....0·0372 *g*	0·054	207	188
II....0·0734 *g*	0·109	201	

Der Analyse nach sind beide Körper aus einem hydrobenzoinartigen Derivat des Aldol durch Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden, die, wie aus der Versuchsbeschreibung hervorgeht, durch die vorhandene Säure veranlaßt wurde.

Die Wasserabspaltung kann nun in dreifacher Weise erfolgen: Die Strukturformel des hydrobenzoinartigen Derivates des Formisobutyraldol ist

Digitized by Google

$$(CH_3)_2 = {}^2C(-{}^1CH_2OH)-{}^3CH(OH)\,.\,{}^4CH(OH)-C(-CH_2OH) = (CH_3)_2.$$

Die Wasserabspaltung kann an den beiden Kohlenstoffatomen 3 und 4 erfolgt sein, wodurch die Bildung zweier Körper ermöglicht wird, ein desoxybenzoinartiges Derivat von der Struktur

$$(CH_3)_2 = C(-CH_2OH)-CH_2-CO\,.\,C(-CH_2OH) = (CH_3)_2 \qquad \text{I.}$$

oder ein Derivat mit Brückensauerstoff von der Konstitution

$$(CH_3)_2 = C(-CH_2OH)-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH}-C(-CH_2OH) = (CH_3)_2 \qquad \text{II.}$$

Die Wasserabspaltung könnte aber auch wie bei den γ-Lactonen an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 erfolgen, wodurch wieder ein Derivat mit Brückensauerstoff von folgender Struktur gebildet worden wäre

$$(CH_3)_2 = C(-CH_2-O-)-CHOH-CH(-O-)-C(-CH_2OH) = (CH_3)_2 \qquad \text{III.}$$

Ich habe bereits die Konstitutionsbestimmung des bei $137^1/_2{}^\circ$ schmelzenden nadelförmigen Reduktionsproduktes begonnen und bisher folgende Ergebnisse gefunden:

Ein Hydrazon darzustellen gelang mir nicht. Wenn Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung oder ohne Verdünnungsmittel auf den Körper einwirkt, so erhält man stets das unveränderte Ausgangsprodukt zurück. Die Formel I ist daher ausgeschlossen. Der Körper kann daher nur eines der durch die Formeln II oder III dargestellten Anhydride sein. Das Vorhandensein der beiden Hydroxylgruppen wurde durch Acetylieren und Verseifung des entstandenen Esters erwiesen. $^1/_2$ *g* der Kristalle wurde mit $^1/_2$ *g* frisch geschmolzenen Natriumacetat und 2 *g* frisch destillierten Essigsäureanhydrid in Reaktion gebracht. In der Kälte trat kaum eine Temperaturerhöhung ein.

Digitized by Google

Nun wurde $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt und dann das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Es schieden sich Kristalle ab, die, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, in Form von weißen, langen, etwas plattenförmigen Nadeln vom Schmelzpunkte 87° erhalten wurden.

Da ein Vorversuch zeigte, daß zwar nicht ein einstündiges, aber ein 5- bis 6 stündiges Erhitzen mit N-Kalilauge auf dem siedenden Wasser den Ester vollständig verseift, so wurde die Verseifung mit alkoholischer, normaler Lauge in dieser Weise durchgeführt.

Zu 0·1413 *g* Substanz wurden 10 cm^3 N—KOH verwendet. Zum Zurücktitrieren mit $^1/_5$normaler Salzsäure wurden 45·22 cm^3 verbraucht; 4·78 cm^3 $^1/_5$N—HCl entsprechen 0·05354 *g* KOH, das ist 0·04111 *g* CH_3CO, das ist 29·1% CH_3CO gegen die berechnete Menge 31·6% CH_3CO, wenn zwei Acetylgruppen in das Molekül eingetreten sind. Ob nun Formel II oder III dem Körper entspricht, werden demnächst anzustellende Versuche dartun.

III. Elektrolytische Reduktion.

5 *g* Aldol wurden in 200 *g* einer verdünnten Schwefelsäure von 22 Bé. (30 bis 31%) gelöst. In der Tonzelle war als Kathode Blei, als Anode eine Kohlenelektrode, wieder eingetaucht in Schwefelsäure von 30 bis 31%, Stromstärke per dm^2 Elektrodenoberfläche zwei Ampère. Nach dem Ausäthern wurde wieder das bereits früher erhaltene ölartige Reduktionsprodukt gewonnen, ohne daß es von den beiden kristallisierten Körpern begleitet war.

Löst man 5 *g* Aldol in 100 *g* Wasser, gibt dazu 40 *g* konzentrierte Schwefelsäure (die Mischung entspricht einer Schwefelsäure von 22 Bé.) und verwendet als Stromstärke pro dm^2 Elektrodenoberfläche 5 Ampère, dann wurden neben dem Öle die beiden kristallisierten Reduktionsprodukte auch erhalten.

Wenn das Ziel der Arbeit, ein wirkliches hydrobenzoinartiges Derivat des Formisobutyraldol zu gewinnen, bisher noch nicht ganz erreicht wurde, so ist es doch nicht unwahrscheinlich, daß das so schwer zur Erstarrung zu bringende,

Digitized by Google

ölartige Reduktionsprodukt ein solches Derivat vorstellt. Immerhin zeigen aber die bisher gefundenen Körper, daß eine Verkettung der beiden Aldolmoleküle eingetreten ist, und somit wäre ein neuer Beitrag zur Analogie dieses Aldol mit Benzaldehyd geliefert. Daß übrigens die Darstellung der beiden zu erwartenden hydrobenzoinartigen Derivate mit größeren Schwierigkeiten verbunden sein wird als die der beiden Hydrobenzoine, konnte man schon aus der bisher vergeblich versuchten Kondensation des Formisobutyraldol zu einem Benzoinkörper voraussehen.

Ich bitte die Herren Fachkollegen, mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes zu überlassen.

Zum Schlusse gestatte ich mir, Herrn Hofrat Adolf Lieben und Herrn Professor Dr. C. Pomeranz für die Förderungen, welche sie mir in gütiger Weise zu teil werden ließen, meinen wärmsten Dank zu sagen.

Digitized by Google

Beiträge zur Chemie der Sclerodermeen

(II. Mitteilung)[1]

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine Experimentalchemie I. an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

II. Scleroderma aurantium (Vaill., Pers.) Syn. Scl. vulgare (Horn).

Die in der Umgebung von Graz gesammelten, völlig ausgereiften und getrockneten Pilze wurden zerteilt und die Peridien sowohl als auch das Hymenium gesondert untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die ersteren fein gepulvert, mit Petroleumäther (Siedepunkt unter 100° C.) warm extrahiert und das Extrakt auf zirka ein Viertel seines ursprünglichen Volumens abdestilliert. Hiebei konnten in ziemlich reichlicher Menge weiße, nadel- und plättchenförmige, mit krümliger Substanz verunreinigte Kristalle erhalten werden, die, wie sich zeigte, der Hauptsache nach ein Gemenge cholesterinartiger Körper waren.

Die Abscheidung der beigemengten nicht kristallinischen Substanzen, insbesondere aber die Trennung der einzelnen Alkohole voneinander, war mit großen Schwierigkeiten verbunden und gelang uns auch nur teilweise, und zwar durch eine mühsame fraktionierte Kristallisation. Wir verfuhren dabei, wie folgt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26* (1905), 1109.

Digitized by Google

Die Kristallmasse wurde zuerst aus Aceton, dann aus Chloroform, in welchem dieselbe auch in der Wärme nur ziemlich schwer löslich war, umkristallisiert. Das beim Erkalten der Chloroformlösung zuerst sich ausscheidende Kristallgemenge (*A*) ergab nach wiederholtem Umkristallisieren aus Chloroform und Aceton schöne, glasklare, rektanguläre Kristallplättchen, die bei der Schmelzpunktsbestimmung[1] im Kapillarröhrchen das folgende Verhalten zeigten.

1. Bestimmung im offenen Röhrchen.

Die Substanz, bei 163° in den Apparat eingeführt, beginnt bei 176° trübe zu fließen und ist erst bei 183·5° C. vollkommen klar geschmolzen.

2. Schmelzpunktsbestimmung im zugeschmolzenen Röhrchen.

Die Substanz, bei 131° eingeführt, beginnt bei 185° merklich zu sintern und schmilzt bei 188° rasch und klar zusammen.

Die Substanz ist in Aceton, auch heißem, ziemlich schwer löslich, leichter löslich in Chloroform und noch leichter in Äther. Leicht löslich in heißem Benzol, schwer löslich in kaltem. Aus allen diesen Lösungsmitteln in glasklaren, rektangulären dünnen Plättchen kristallisierend, welche den Cholesterinreagenzien gegenüber das folgende Verhalten zeigen.

Bei der Liebermann - Burchard'schen Reaktion (Substanz + 3 cm^3 Chloroform + 10 Tropfen Essigsäureanhydrid + 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure) tritt zuerst Gelb-, dann in wenigen Minuten unter zunehmender grüner Fluoreszenz über Gelbbraun und Braun Rotbraunfärbung ein. Schüttelt man das Gemisch nach zirka 8 bis 10 Minuten langem Stehen mit ungefähr dem gleichen Volumen Wasser, so entsteht eine orangegelbe Emulsion, aus welcher sich die wässerige Lösung,

---

[1] Die Bestimmungen wurden im Landsiedl'schen Schmelzpunktsapparat (Chem. Zeitg. Cöthen 1905, p. 765) vorgenommen und die Wärmezufuhr hiebei so geregelt, daß in der Nähe des Schmelzpunktes die Temperatur in zirka 2 bis 3 Minuten um 1° C. stieg.


Digitized by Google

nach kurzem Stehen schwach grünlich gefärbt (später rot und gelb werdend) abscheidet, während das Chloroform eine orangegelbe Emulsion bildet, die unter Farbenänderung über Rosa, Kirschrot und Lila in Blau sich nur langsam klärt.

Reines animalisches Cholesterin gibt bei dieser Reaktion eine weiße Emulsion, aus welcher sich das Chloroform kaum merklich gelb, die wässerige Lösung aber intensiv gelb gefärbt abscheidet.

Die Liebermann'sche Reaktion (Substanz + 3 cm^3 Essigsäureanhydrid + 2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure) verläuft unter denselben Farbenerscheinungen. Gießt man das Reaktionsgemisch, nachdem es eine dunkelrotbraune Farbe angenommen hat, d. i. nach 8 bis 10 Minuten, vorsichtig, so daß stärkere Erhitzung vermieden wird, in ungefähr das gleiche Volumen Wasser, so erhält man (eventuell erst bei gelindem Anwärmen) eine klare, intensiv smaragdgrüne Lösung, die bei weiterem vorsichtigen Erwärmen sich zu verfärben beginnt und dann bei dem von selbst eintretenden lebhaften Aufkochen eine dunkelblutrote Farbe annimmt, welche auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumnitritlösung in Hellgelb übergeht.

Hat man das ursprüngliche Reaktionsgemisch nicht lange genug stehen lassen, so tritt anstatt der smaragdgrünen Färbung eine mehr blaugrüne und an Stelle der blutroten eine mehr blaurote Färbung ein. Überläßt man die grüne Lösung ohne weitere Wärmezufuhr sich selbst, so färbt sich dieselbe über Gelbbraun allmählich hell weinrot. Reines animalisches Cholesterin färbte sich bei der Liebermann'schen Reaktion zuerst bräunlichrot, dann rasch blau, violett und (in zirka einer Viertelstunde) grün. Die dunkelgrüne Lösung nahm, in Wasser gegossen und gelinde erwärmt, erst eine hellgrüne, dann gelbgrüne und schließlich reingelbe Farbe an.

Die Substanz erwies sich als stickstoff-, schwefel- und phosphorfrei.

Die Elementaranalyse derselben lieferte das folgende Ergebnis:

0·2692 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·7848 *g* Kohlensäure und 0·2648 *g* Wasser.


Digitized by Google

In 100 Teilen somit:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{36}O_2$
C	79·50	79·43
H	11·02	10·94

Leider verfügten wir über eine zu geringe Substanzmenge, um einen eventuellen Wassergehalt derselben bestimmen zu können.

Die Chloroformmutterlauge von *A* (p. 766) ergab noch reichliche Kristallmengen, aus denen wir aber trotz sorgfältiger fraktionierter Kristallisation aus Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Benzol sowie Gemischen dieser Lösungsmittel nur eine einzige Substanz isolieren konnten.

Diese kristallisierte aus Aceton sowie einem Gemisch von zwei Volumen Aceton und einem Volumen absoluten Alkohol in ziemlich dicken, schief sechseckigen Tafeln oder Plättchen und aus Äther in zu Garben vereinigten dünnen Nadeln, welche im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen bei 196 bis 197° klar schmolzen. Dieselben gaben die Liebermann'sche sowie die Liebermann-Burchard'sche Reaktion in derselben Weise wie die oben beschriebene Substanz und auch beim Vermischen der Reaktionsgemische mit Wasser traten ganz die gleichen Erscheinungen auf.

Die Elementaranalyse dieser Substanz ergab das folgende Resultat:

0·2318 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·6736 *g* Kohlensäure und 0·2234 *g* Wasser.

In 100 Teilen somit:

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{34}O_2$
C	79·25	79·16
H	10·80	10·78

Es würde sich demnach, wenn man die oben angeführte Formel $C_{22}H_{36}O_2$ gelten läßt, diese Substanz durch einen Mindergehalt von einer CH_2-Gruppe von der früheren unterscheiden.

Digitized by Google

Die weitere Untersuchung der Peridien unseres Pilzes ergab, daß dieselben auffallend große Mengen Mannit enthalten, während wir im Hymenium nur ganz geringe Quantitäten vorfanden. Die im Hymenium in geringer Menge enthaltenen cholesterinartigen Körper zeigen bei der Liebermann-Burchardschen Reaktion ein Verhalten, welches dem des Ergosterines, wie wir es im Boviste fanden, ähnelt, indem dabei zuerst langsam schwache Rosafärbung, dann aber unter starker Zunahme der Farbenintensität Verfärbung über Blau in Grün eintritt. Eine weitere Untersuchung dieser Substanzen war uns mangels an Material vorläufig nicht möglich.

Zum Schlusse sei uns noch gestattet, Herrn Regierungsrat L. Kristof in Graz, der uns das Material zu dieser Untersuchung in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte, unseren verbindlichsten Dank abzustatten.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Kondensationen von Terephtalaldehyd mit Ketonen

von

stud. phil. **Hans v. Lendenfeld.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Ausgeführt mit Unterstützung der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen«.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Da Kondensationen aromatischer Dialdehyde mit Ketonen wegen der Schwierigkeit ihrer Beschaffung noch nicht ausgeführt worden waren, versuchte ich auf Veranlassung Professor Goldschmiedt's, Terephtalaldehyd, für dessen Darstellung wir Thiele und Winter[1] eine verhältnismäßig bequeme Methode verdanken, mit einigen Ketonen zu kondensieren. Der Terephtalaldehyd wurde hienach dargestellt durch Verseifen des aus dem *p*-Xylol hergestellten Terephtalaldehydtetraacetates. Die vor kurzem von Thiele und Günther[2] publizierte bessere Methode der Herstellung konnte ich nicht mehr benützen, da bei deren Erscheinen nachstehende Versuche nahezu abgeschlossen waren. Inzwischen haben I. Thiele und K. G. Falk[3] Kondensationen mit *o*-Phtalaldehyd veröffentlicht. Die Produkte, welche diese erhielten, entstanden meistens unter Ringschlußbildung in der Weise, daß beide Aldehydgruppen mit einem Molekül des Ketons reagierten.

---

[1] Annalen v. *311*, p. 358 (1900).

[2] Annalen v. *347*, p. 110 (1906).

[3] Annalen v. *347*, p. 112 (1906).

Digitized by Google

Bei meinen Versuchen bekam ich immer ungesättigte Ketone oder deren Salzsäureadditionsprodukte; eine aldolartige Kondensation, wie sie v. Baeyer,[1] Claisen und Ponder,[2] Goldschmiedt[3] beobachteten, wurde nicht erhalten.

Kondensation von Terephtalaldehyd und Acetophenon mittels Kalihydrat.

7·8 g Aldehyd und 14·4 *g* Acetophenon (1 : 2 Mol.) wurden in 78 *g* 96prozentigem Alkohol unter gelinder Erwärmung gelöst, nach dem Erkalten 120 *g* Wasser hinzugefügt, wobei eine leichte Trübung entsteht, und hierauf mit 12*g* 10prozentiger Kalilauge versetzt, welche die Bildung einer gelb gefärbten Emulsion veranlaßt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden geschüttelt, wobei sich ein flockiger, gelber Niederschlag abscheidet, in welchem man unter dem Mikroskope neben amorphen Massen auch Täfelchen erkennen konnte. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und das Filtrat weiter geschüttelt, wodurch weitere Mengen gewonnen wurden. Nun wurde der gesamte Niederschlag mit 700*g* Methylalkohol gekocht, welcher beiläufig die Hälfte aufnimmt. Aus der Lösung fällt beim Erkalten ein hellgelb gefärbter, kristallinischer Körper aus.

p-Phenyl-1-propenon-1-benzaldehyd.

$$C_6H_5COCH{=}CH{-}C_6H_4{-}COH.$$

Die durch Schmieren und den weiter unten zu beschreibenden Körper stark verunreinigte Substanz ist nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol rein; sie bildet schwachgelb gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt konstant bei 125° unter vorhergehendem Erweichen liegt.

I. 0·2083 *g* Substanz gaben 0·6175 *g* Kohlendioxyd und 0·0853 *g* Wasser.

II. 0·1982 *g* Substanz gaben 0·5880 *g* Kohlendioxyd und 0·0965 *g* Wasser.

[1] Berl. Ber. v. *15*, p. 2856 (1882).

[2] Annalen v. *223*, p. 144 (1884).

[3] Monatshefte v. *20*, p. 750 (1899).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$
C.........	80·84	80·91	81·36
H	4·6	5·4	5·1

Ausbeute an reinem Produkt zirka 30% der Theorie. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Er ist leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Äther, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Äther.

Phenylen-1-4-di-phenyl-1-propenon-1.

$$C_6H_5COCH{=}CH{-}C_6H_4{-}CH{=}CHCOC_6H_5.$$

Der im Methylalkohol nicht aufgenommene Teil des Reaktionsproduktes bestand aus einer gelben, kristallinischen Masse, die in der Mehrzahl der gewöhnlichen Lösungsmittel schwer löslich ist. Aus Chloroform oder Eisessig läßt sich dieser Körper umkristallisieren. Nach zweimaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 200 bis 201°. Der Körper bildet schön ausgebildete, sechsseitige, gelbe Tafeln.

0·2078*g* Substanz lieferten 0·6508*g* Kohlendioxyd und 0·1058*g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_2$
C........	85·4	85·2
H	5·6	5·3

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 25% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe.

Einwirkung von Phenylhydrazin. 0·5*g* Kondensationsprodukt wurden in möglichst wenig heißem Eisessig gelöst und Phenylhydrazin in geringem Überschuß hinzugefügt. Beim Kochen scheiden sich bereits nach einer Viertelstunde

Digitized by Google

hellgelb gefärbte Massen ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und der Rückstand aus Pyridin umkristallisiert. Die Pyridinlösung zeigt blaue Fluoreszenz. Nach dreimaligem Umkristallisieren bildete der Körper farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 300° unter geringer Zersetzung. Der Körper zeigt die Knorr'sche Pyrazolinreaktion.

0·1650 *g* Substanz gaben bei 740 *mm* Barometerstand und einer Temperatur von 23° 16·8 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{36}H_{30}O_4$
N........	11·1	10·8

Der Körper ist demnach Phenylen-1, 4-diphenyl-3, 5-pyrazolin.

$$C_6H_5-C-CH_2-CH-C_6H_4-CH-CH_2-C-C_6H_5.$$
$$N-NC_6H_5 \qquad C_6H_5N-N$$

Kondensation von Terephtalaldehyd mit Acetophenon durch Salzsäure.

Phenylen-1, 4-di-phenyl-1-chlor-3-propanon-1.

$$C_6H_5-CO-CH_2-CHCl-C_6H_4-CHCl-CH_2-CO-C_6H_5.$$

1·3 *g* Aldehyd und 2·4 *g* Keton (1 : 2 Mol.) wurden in 5 *g* Eisessig suspendiert und unter Kühlung ein langsamer, trockener Salzsäurestrom durchgeschickt. Nach einiger Zeit färbt sich das Reaktionsprodukt dunkler und es geht immer mehr Aldehyd in Lösung. Nach einer Stunde betrug die Gewichtszunahme 1 *g*, theoretisch 0·7 *g* für $(C_6H_5.CO.CH_2.CHCl)_2$ C_6H_4. Es scheiden sich bald rötlich-gelbe Kristalldrusen ab und nach 6 Stunden war das Ganze zu einem mit Flüssigkeit durchtränkten Kristallkuchen erstarrt. Es wurde noch 20 Stunden stehen gelassen und dann im Vakuum über Kalk von Salzsäure und Eisessig befreit, wobei das anfangs rötliche Produkt

Digitized by Google

allmählich heller wird. Der trocken gewordene Rückstand wurde zur Entfernung von verunreinigenden Schmieren wiederholt mit Methylalkohol verrieben und schließlich aus Nitrobenzol, welches aber nicht bis zum Sieden erhitzt werden darf, umkristallisiert. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz nahezu unlöslich. Nach zweimaligem Umkristallisieren bildet der Körper farblose Nadeln, welche bei 194 bis 195° schmelzen. Bereits über 160° beginnt der Körper gelb zu werden. Wird er durch 4 Stunden einer Temperatur von 160 bis 170° ausgesetzt, so entweicht Salzsäure und es bleibt ein Rückstand, der, aus Chloroform umkristallisiert, sechsseitige Blättchen liefert, welche mit dem Phenylen-1, 4-di-phenyl-1-, propenon-1 identisch sind, wie durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.

0·2127 *g* Substanz gaben 0·5486 *g* Kohlendioxyd und 0·0897 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}Cl_2O_2$
C........	70·3	70·1
H........	4·7	4·9

Ein Versuch, das Kondensationsprodukt darzustellen, bei welchem die eine Aldehydgruppe unverändert ist, mißlang, da bei der Kondensation von 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Keton auch der oben beschriebene Körper entsteht, während aus dem Reaktionsprodukt der überschüssige Terephtalaldehyd durch Sublimation im Vakuum zurückgewonnen werden konnte.

0·2090 *g* Substanz gaben 0·5361 *g* Kohlendioxyd und 0·0892 *g* Wasser.

0·1595 *g* Substanz gaben 0·1068 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{20}Cl_2O_2$
	I	II	
C........	70·0		70·1
H........	4·7		4·9
Cl........		16·5	17·3

Digitized by Google

Kondensation von Terephtalaldehyd mit Äthylphenylketon durch Kalihydrat.

Phenylen-1-4-di-phenyl-1-methyl-2-propenon-1.

$$C_6H_5—CO—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{C}}=CH—C_6H_4—CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{C}}—CO—C_6H_5.$$

1 *g* Aldehyd und 2 *g* Keton (zirka 1 : 2 Mol.) wurden in 13 *g* 96 prozentigem Alkohol gelöst, 20 *g* Wasser hinzugefügt, wobei eine schwache Emulsion entsteht, die dann bei Zugabe von 2 *g* zehnprozentiger Kalilauge unter Gelbfärbung zunimmt. Nach etwa fünfstündigem Schütteln scheidet sich ein Öl ab, das, durch vier Wochen sich selbst überlassen, opak und zäh wurde; auf Zusatz von etwas Alkohol löste sich das Öl beim Schütteln bald auf und es blieben farblose, sechsseitige Blättchen ungelöst zurück. Diese wurden aus Alkohol so lange umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant bei 162° lag. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0·3 *g*.

0·2050 *g* Substanz gaben 0·6373 *g* Kohlendioxyd und 0·1284 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2$
C	84·8	85·2
H	6·9	6·0

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die alkoholisch-essigsaure Lösung des Körpers fällt in der Wärme ein gelber Körper aus, der, aus Pyridin umkristallisiert, gelbe Nadeln bildet, die bei 245° sintern, bei steigender Temperatur sich zersetzen und bei 254° eine klare Schmelze bilden.

Kondensation von Terephtalaldehyd mit Äthylphenylketon durch Salzsäure.

Phenylen-1-4-di-phenyl-1-methyl-2-chlor-3-propenon-1.

$$C_6H_5—CO—\overset{\displaystyle CH_3}{CH}—CHCl—C_6H_4—CHCl—\overset{\displaystyle CH_3}{CH}—CO—C_6H_5.$$

In ein Gemisch von 1 *g* Aldehyd, 2 *g* Keton (1 zu 2 Mol.) und 5 *g* Eisessig wird unter Kühlung trockene Salzsäure ein-

Digitized by Google

geleitet. Die Masse färbt sich dunkler und der Aldehyd geht in Lösung. Nach 2 Stunden ist die Flüssigkeit dunkelgrün und die Gewichtszunahme beträgt 0·7 *g* entsprechend der Theorie für $(C_6H_5—CO.CH—CH_3—CHCl)_2C_6H_4$. Nach etwa 12 Stunden war ein hellgelb gefärbter, kristallinischer Niederschlag zur Ausscheidung gekommen. Der Körper wurde mit Methylalkohol gewaschen und mehrmals aus Benzol umkristallisiert und bildete, so behandelt, längliche rhombische Täfelchen, deren Zersetzungspunkt bei 240° lag. Solange der Körper unrein ist, fällt er sehr langsam aus der Benzollösung aus, während der reine Körper rasch auskristallisiert. Die Kondensation wurde noch zweimal wiederholt, so daß im ganzen 9 *g* des Gemisches verarbeitet worden sind. Dennoch erhielt ich nur 0·19 *g* an reinem Produkt. Um die Substanz zu identifizieren, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen.

Der Körper (0·1848 *g*) wurde im Vakuum bis nahe auf den Zersetzungspunkt erhitzt und ein Luftstrom durchgeleitet, welcher die Dämpfe in eine Vorlage führte, in der sich 30 cm^3 $^1/_{10}$ n. Kalilauge befanden. Ich benötigte 22·2 cm^3 $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure zum Zurücktitrieren. Also entsprachen 7·8 cm^3 $^1/_{10}$ n. Kalilauge der entwichenen Salzsäuremenge oder 0·02872 *g* HCl. Auf 100 Teile sind dies 15·5 Teile. Der Körper $C_{26}H_{24}Cl_2O_2$ hat in 100 Teilen 16·5 Teile Salzsäure.

Der Rückstand wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Der so gewonnene Körper erwies sich als identisch mit dem Phenylen-1, 4-di-phenyl-1, methyl-2, propenon-1.

Kondensation von Terephtalaldehyd und *p*-Tolylmethylketon mittels Kalihydrat.

p-*p*-Tolyl-1-propenon-1-benzaldehyd.

$$CH_3—C_6H_4—CO—CH{=}CH—C_6H_4—COH.$$

1 *g* Aldehyd und 1 *g* Keton (1 : 1 Mol.) wurden in 13 *g* 96 prozentigem Alkohol gelöst, 20 *g* Wasser hinzugefügt und hierauf 2 *g* zehnprozentige Kalilauge zugesetzt, wobei sich beim Schütteln eine gelbe Emulsion bildet. Nach zweistündigem

Digitized by Google

Schütteln war ein gelber Körper in sehr guter Ausbeute ausgefallen, der nach dem Abfiltrieren gut mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus Alkohol umkristallisiert wurde. Hiebei kann ein schwerlöslicher Körper in geringer Menge abgeschieden werden, welcher sich als das weiter unten beschriebene symmetrische Kondensationsprodukt erwies. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bestand der Körper aus kleinen, verfilzten, gelben Nadeln, die bei 130° unter vorausgehendem Sintern schmolzen. Er ist leicht löslich in Benzol, Eisessig, heißem Alkohol und heißem Äther.

0·2001 *g* Substanz gaben 0·5958 *g* Kohlendioxyd und 0·1010 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$
C	81·24	81·6
H	5·6	5·6

Hydrazon. Bei der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung, unter Zusatz von Essigsäure, bildet sich nach zweistündigem Kochen ein roter Körper. Dieser wird aus einem Benzol-Xylolgemisch umkristallisiert; er besteht aus roten Nadeln und schmilzt unscharf bei 224°.

0·1611 *g* Substanz gaben bei 744 *mm* Barometerstand und einer Temperatur von 23° 12·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{20}N_2O$
N	8·1	8·0

Phenylen-1-4-di-*p*-Tolyl-1-propenon-1.

CH_3–⟨benzene ring⟩–CO–CH=CH–⟨benzene ring⟩–CO–CH=CH–⟨benzene ring⟩–CH_3.

3 *g* Aldehyd und 6 *g* Keton (1:2 Mol.) wurden in 39 *g* 96prozentigem Alkohol gelöst, 60 *g* Wasser hinzugefügt und

Digitized by Google

hierauf 12 *g* zehnprozentige Kalilauge zugesetzt, wobei sich eine gelbe Emulsion bildete. Nach fünfstündigem Schütteln färbt sich die Flüssigkeit dunkler und es scheidet sich ein Niederschlag ab. Das Reaktionsgemisch wurde stehen gelassen, abfiltriert und abwechselnd aus Eisessig und viel Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 236 bis 238° lag. Der Körper besteht aus Nadeln, die sich auf dem Filter zu einem Filz zusammenlegen. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe auf und ist leicht löslich in heißem Benzol, heißem Eisessig, heißem Alkohol, nicht löslich in Äther.

0·1873 *g* Substanz gaben 0·5873 *g* Kohlendioxyd und 0·0976 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_2$
C	85·5	85·23
H	5·8	6·0

Beim Einengen der Mutterlaugen fallen reichliche Mengen des unsymmetrischen Produktes aus.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin in Eisessiglösung erhielt ich gelbe, nicht kristallisierte Massen, welche die Pyrazolinreaktion zeigten.

Kondensation von Terephtalaldehyd und *p*-Tolylmethylketon mittels Salzsäure.

Phenylen-1-4-di-*p*-Tolyl-1-chlor-3-propanon-1.

$$CH_3-C_6H_4-CO-CH_2-CHCl-C_6H_4-CHCl-CH_2-CO-C_6H_4-CH_3.$$

1 *g* Aldehyd und 2 *g* Keton (1 : 2 Mol.) wurden in Eisessig suspendiert und unter Kühlung trockene Salzsäure eingeleitet. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, später dunkler und nach eineinhalb Stunden scheidet sich ein rötlichgelber Körper ab, während das Gemisch um 1·2 *g* zunimmt, hat (theoretisch

Digitized by Google

0·7 *g* für $(CH_3C_6H_4COCH_2CHCl)_2C_6H_4$). Beim Stehenlassen wird die ganze Masse breiartig. Die überschüssige Säure wurde über Kalk im Exsikkator entfernt, das Produkt mit Methylalkohol gewaschen und schließlich so lange aus Xylol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 228 bis 230° konstant blieb. Bereits über 170° wird der Körper gelb. Er bildet farblose Nadeln, die in Äther, Alkohol und Benzol nicht löslich sind.

0·2245 *g* Substanz gaben 0·1443 *g* Chlorsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}O_2Cl_2$
Cl	15·9	16·17

Der Körper wurde im Vakuum eine Stunde auf 170° erhitzt, worauf der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert und der neue Körper mit dem Phenylen-1-4-di-*p*-tolyl-1-propenon-1 identifiziert wurde.

Kondensation von Terephtalaldehyd und Anisylmethylketon[1] mittels Kalihydrat.

p-p-Methoxyphenyl-1-propenon-1-benzaldehyd.

$CH_3O—C_6H_4—CO—CH{=}CH—C_6H_4—COH$

1 *g* Aldehyd und 1 *g* Keton (zirka 1 : 1 Mol.) wurden in 13 *g* 96prozentigem Alkohol gelöst, 20 *g* Wasser und 2 *g* zehnprozentige Kalilauge hinzugefügt und dann stehen gelassen. Bereits nach einigen Minuten fällt ein reichlicher Niederschlag aus, welcher nach 15stündigem Schütteln breiartig wird. Der Körper wurde aus Alkohol umkristallisiert, wobei ein kleiner Teil ungelöst blieb, der aus dem symmetrischen Produkt besteht. Nach zweimaligem Umkristallisieren bleibt der Schmelzpunkt konstant

[1] Das Keton wurde dargestellt nach Charon und Zamanos, C. r., *133*, 742 (1901). Die Reinigung geschah durch Destillation.


Digitized by Google

bei 121°. Der Körper bildet große, gelbe Nadeln, die auf dem Filter eine Art Filz bilden, und ist leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, heißem Äther und Benzol.

0·2035 g Substanz gaben 0·5724 *g* Kohlendioxyd und 0·0929 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_3$
C	76·4	76·7
H	5·1	5·2

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin bei Gegenwart von Essigsäure in alkoholischer Lösung erhielt ich beim Kochen einen rötlichgelben Körper, der, aus verdünntem Pyridin umkristallisiert, bei 208° unter Zersetzung schmolz und rhombische, rötlichgelbe Nadeln bildete.

0·0957 *g* Substanz gaben bei 21° Temperatur und 743 *mm* Barometerstand 7 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_2N_2$
N	8·1	7·9

Phenylen-1-4-di-*p*-methoxyphenyl-1-propenon-1.

$$CH_3O\langle\quad\rangle COCH{=}CH\langle\quad\rangle CH{=}CHCO\langle\quad\rangle OCH_3.$$

1 *g* Aldehyd und 2·5 *g* Keton (1 : 2 Mol.) wurden in 13 *g* 96 prozentigem Alkohol gelöst, 20 *g* Wasser und 2 *g* zehnprozentige Kalilauge hinzugefügt. Im Verlaufe einiger Minuten zeigte sich eine gelbe, flockige Ausscheidung, die, sich vermehrend, nach dreistündigem Schütteln das ganze Gemisch in einen Brei umwandelte. Nach dem Absaugen wurde das Produkt aus Eisessig umkristallisiert und bestand dann aus großen, gelben Blättchen, die bei 250° schmelzen. Der Körper ist schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe.

Digitized by Google

0·2293 *g* Substanz gaben 0·6577 *g* Kohlendioxyd und 0·1077 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_4$
C	78·23	78·37
H	5·23	5·5

Kondensation von Terephtalaldehyd und Anisylmethylketon mittels Salzsäure.

1 *g* Aldehyd und 2·5 *g* Keton (1 : 2 Mol.) wurden in 5 *g* Eisessig suspendiert und trockene Salzsäure unter Kühlung eingeleitet. Nach zwei Stunden betrug die Gewichtszunahme 2·5 *g*; das Reaktionsgemisch wurde dunkelrot. Die überschüssige Säure wurde über Kalk entfernt, worauf der Körper kurz mit Benzol gekocht und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert wurde. Das resultierende Produkt besteht aus roten Blättchen, welche bei 250° schmelzen. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Phenylen-*p*-dimethoxyphenylpropenon zeigt keine Depression. Die rote Färbung kann man zum Verschwinden bringen, wenn man den Körper mehrmals aus Nitrobenzol unter Zugabe von etwas Tierkohle umkristallisiert. Der so gewonnene Körper ist identisch mit dem symmetrischen Kondensationsprodukt, das mittels Kalilauge erhalten wird.

Ich versuchte auch Dibenzylketon und Aceton mit Terephtalaldehyd zu kondensieren, allein ich konnte keinen kristallisierten Körper erhalten, obwohl ich die Versuchsbedingungen auf das mannigfachste variierte.

Zum Schlusse sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Goldschmiedt, für die Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit im vollsten Maße zu teil werden ließ, sowie der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Literatur und Kunst in Böhmen« für die mir gewährte Subvention meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Nitrosoverbindungen der zyklischen Acetonbasen

von

Moritz Kohn und **Franz Wenzel.**

Aus dem chemischen Institut der k. k. Wiener Universität.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Seit Heintz[1] im Jahre 1876 das Nitrosotriacetonamin

$$\begin{array}{ccccc} & & N.NO & & \\ {CH_3 \atop CH_3}\!>C & \diagup & & \diagdown & C\!<{CH_3 \atop CH_3} \\ | & & & & | \\ CH_2 & \diagdown & & \diagup & CH_2 \\ & & CO & & \end{array}$$

durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Triacetonamin erhalten hat, ist die Darstellung von Nitrosoverbindungen der dem Triacetonamin ähnlich konstituierten, zyklischen Acetonbasen, die bekanntlich aus Aldehyden bei der Einwirkung von Diacetonamin unter Wasseraustritt und Ringschluß entstehen, nicht versucht worden.

Wir haben, von Erwägungen ausgehend, deren Veröffentlichung einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleibt, die Darstellung von Nitrosoverbindungen der zyklischen Acetonbasen in Angriff genommen. Es ist uns gelungen, aus dem Vinyldiacetonamin, dem bisher unbekannten Isobutyrdiacetonamin sowie aus dem Benzaldiacetonamin gut kristallisierte Nitrosoprodukte zu erhalten. Der Isobutyrdiacetonamin wurde durch Einwirkung von Diacetonamin auf Isobutyraldehyd nach

[1] Annalen, *185*, 1 ff.

Digitized by Google

der Methode bereitet, die E. Fischer[1] und später Antrick[2] zur Darstellung der zyklischen Acetonbasen angegeben haben. Die Darstellung der Nitrosoverbindungen wurde in allen drei Fällen in der gleichen Weise vorgenommen.

Die Base wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert und zu der so resultierenden Lösung des Chlorhydrates die doppelte der berechneten Menge Kaliumnitrit in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung zugefügt, sodann neuerlich verdünnte Salzsäure zugetropft, bis das Gemisch gerade neutral geworden war.

Der Nitrosokörper schied sich aus der Flüssigkeit entweder beim mehrstündigen Stehen bei Zimmertemperatur oder bei kurzem Erwärmen im Wasserbade ab.

Das Rohprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und schließlich umkristallisiert.

Nitrosovinyldiacetonamin.

```
               N.NO
CH3\         /    \
CH3/ > C   /        \ CH.CH3
          |          |
     CH2   \        / CH2
             \    /
               CO
```

Das rohe Nitrosovinyldiacetonamin hatte sich bereits in der Kälte abgeschieden. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol unter Tierkohlezusatz wurden prächtige, lichtgelb gefärbte, bei 58 bis 59° schmelzende Kristalle erhalten.

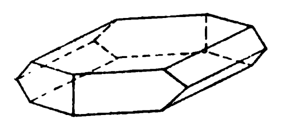


Fig. 1.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2105 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4349 *g* Kohlensäure und 0·1589 *g* Wasser.

II. 0·2046 *g* lieferten, nach Dumas verbrannt, 29·6 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 750 *mm* Barometerstand.

---

[1] Berl. Ber., *17*, 1793.

[2] Annalen, *227*, 367.

Digitized by Google

III. 0·1769 *g* lieferten 25·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° C. und 751 *mm* Barometerstand.

IV. 0·1683 *g* lieferten 25·4 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_{14}O_2N_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C.......	56·35	—	—	—	56·40
H.......	8·39	—	—	—	8·30
N.......	—	16·33	16·02	16·84	16·50

Herr Hofrat v. Lang hatte die Güte, die Kristalle des Nitrosovinyldiacetonamins zu messen und teilt uns darüber mit:

»Kristallsystem: rhombisch

$$a : b : c = 0·9878 : 1·0932 : 1.$$

Beobachtete Formen:

001, 110, 011.

	Berechnet	Beobachtet
110.1$\bar{1}$0 =	—	* 84° 12′
[011.001	—	* 42° 27′
[011.01$\bar{1}$	95° 6′	—
110.011	63° 7′	63° 17′

Die Kristalle (Fig. 1) sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 001. Auf derselben sieht man bei Na-Licht im Polarisationsapparate Achsenringe; doch liegen die Achsen schon außerhalb des Gesichtsfeldes. Die positive Mittellinie ist parallel der Achse *c*, die zweite parallel der Achse *a*, das Schema der optischen Orientierung daher *bca*.

Nimmt man die Achsenlänge c nur zu zwei Drittel an, so geht das Achsenverhältnis über in

$$a : b : c = 0·6585 : 0·7288 : 1$$

und zeigt große Übereinstimmung mit dem des Nitrosobenzaldiacetonamins, was den Isomorphismus beider Verbindungen vermuten läßt.«

Digitized by Google

Darstellung und Eigenschaften des Isobutyrdiacetonamins.

Gleiche Gewichtsmengen acetonfreien Isobutyraldehyds und Diacetonaminoxalat wurden mit der dreifachen Gewichtsmenge 95prozentigen Alkohols drei Tage im Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, dann heiß filtriert und das auf dem Filter befindliche Oxalat des Isobutyrdiacetonamins mit heißem Alkohol nachgewaschen.

Nach dem Trocknen wurde das Oxalat in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, durch Zufügen von starker Kalilauge die Base in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Sie ging unter einem Drucke von 22 *mm* konstant bei 115° als kaum gelb gefärbtes Liquidum von schwachem, basischem Geruch über. Zur Charakterisierung der Base

NH

$(CH_3)_2C$ — $CH.CH(CH_3)_2$

CH_2 — CH_2

CO

wurde das Golddoppelsalz hergestellt.

Bei Zusatz von Goldchloridlösung zu der mit Salzsäure neutralisierten wässerigen Lösung der Base wurde zuerst eine beim Umschütteln sich wieder lösende Fällung erhalten; erst weiterer Zusatz von Goldchloridlösung bewirkte eine dauernde, gelbe, kristallinische Fällung. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknet.

0·2943 *g* Aurat ließen beim Glühen 0·1132 *g* metallisches Gold zurück.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{19}ONHCl+AuCl_3$
Au.........	38·47	38·65

Digitized by Google

Nitrosoverbindung des Isobutyrdiacetonamins.

```
              N.NO
CH3          /    \
    > C             CH.CH < CH3
CH3                         CH3
         |          |
     CH2  \        /  CH2
              CO
```

Der rohe Nitrosokörper schied sich beim Erwärmen im Wasserbade als Öl ab, das beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Äther wurden lichtgelbe spießige Kristalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 51 bis 52°.

Die Analyse ergab:

0·1439 *g* Substanz lieferten 18·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22° C. und 747 *mm* Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2N_2$
N.......	14·30	14·18

Nitrosobenzaldiacetonamin.

```
              N.NO
CH3          /    \
    > C             CH.C6H5
CH3
         |          |
     CH2  \        /  CH2
              CO
```

Der Nitrosokörper schied sich beim Erwärmen im Wasserbade als Öl ab, das beim Reiben kristallinisch erstarrte.

Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde der Nitrosokörper in großen, weingelben, bei 66 bis 68° schmelzenden Kristallen erhalten.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1892 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·4657 *g* Kohlensäure und 0·1221 *g* Wasser.

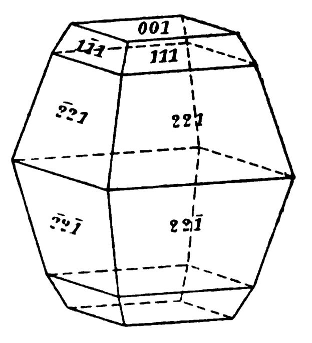


Fig. 2.

Digitized by Google

II. 0·1813 *g* Substanz lieferten, nach Dumas verbrannt, 19·05 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17·5 C. und 751 *mm* Barometerstand.

III. 0·2429 *g* Substanz lieferten 25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 754 *mm* Barometerstand und 16° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{13}H_{16}O_2N_2$
	I.	II.	III.	
C.......	67·13	—	—	67·18
H.......	7·17	—	—	6·96
N.......	—	12·01	11·91	12·09

Herr Hofrat v. Lang berichtet uns über die Kristallform der Nitrosobenzaldiacetonamins:

»Kristallsystem: rhombisch

$a : b : c = 0{\cdot}6465 : 0{\cdot}7286 : 1.$

Beobachtete Formen:

001, 111, 221.

	Berechnet	Beobachte
001.111 =	64° 12′	64° 34′
001.221	—	* 76° 24′
111.221	12° 12′	12° 12′
111.1$\bar{1}$1	73° 22′	
221.2$\bar{2}$1	—	* 80° 20′
111.$\bar{1}$11	84° 36′	84° 56′
221.$\bar{2}$21	93° 16′	93° 82′
111.$\bar{2}$2$\bar{1}$	102° 7′	101° 57′

Die Kristalle (Fig. 2) haben oktaedrischen Habitus; obwohl ihre Flächen gut spiegeln, geben sie doch sehr differente Winkelwerte.

Die Kristalle sind sehr gut spaltbar parallel der Fläche 001, welche auch die Ebene der optischen Achse ist. Die erste negative Mittellinie fällt mit der Achse *b* zusammen; doch liegen die Achsen schon außerhalb des Gesichtsfeldes. Das Schema der optischen Orientierung wird *bac.*«

Wir behalten uns die genaue Untersuchung der Nitrosokörper nach jeder Richtung vor.

Schließlich bitten wir Herrn Hofrat v. Lang, unseren verbindlichsten Dank für die Durchführung der Kristallmessungen entgegennehmen zu wollen.

Digitized by Google

Über die Alkylierung der Pyridone

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Diazomethan auf Pyridone und Oxypyridincarbonsäuren[1] habe ich auf den großen Einfluß der Substituenten auf den Reaktionsverlauf hinweisen können: »Die Reaktionsfähigkeit der Stickstoffhydroxylgruppe (ist) so weit herabgesetzt, daß sterische Beeinflussungen, die auf Gruppen mit intakter Affinität nicht oder nur wenig einwirken, hier entweder das Ausbleiben einer Umsetzung überhaupt oder eine vollkommene Gleichgewichtsverschiebung veranlassen können.«

Die Schwierigkeit der Materialbeschaffung hat seinerzeit eine noch recht lückenhafte Orientierung über das in Betracht kommende Gebiet bedingt; seither habe ich mich in den Besitz einer Anzahl weiterer, namentlich der γ-Reihe angehöriger Pyridone gesetzt, so daß im folgenden die bisherigen Ergebnisse wesentlich ergänzt werden können.

Einwirkung von Diazomethan auf Kynurin.

OH

N

Wie ich in einer separaten Mitteilung gezeigt habe,[2] repräsentieren die beiden Reihen der Kynurinäther entgegen

---

1 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1311 (1905).

2 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27* (1906).

Digitized by Google

früheren Annahmen wohl definierte stabile Substanzen; die Sauerstoffäther werden erst bei hoher Temperatur in ihre Isomeren verwandelt.

Von Diazomethan wird Kynurin, sowohl getrocknetes als auch kristallwasserhaltiges Produkt, nur sehr langsam angegriffen; die Einwirkung wird aber recht energisch, wenn man der ätherischen Diazomethanlösung etwas Methylalkohol zusetzt.

Nach 18stündigem Stehen wurde die noch intensiv gelbe Lösung mit Wasser geschüttelt, bis sie unter Stickstoffentwicklung entfärbt war. Die ätherische Lösung wurde getrocknet und in einer gewogenen Schale eingedampft. Es hinterblieb ein gelblich gefärbtes Öl, dem Gewichte nach nahezu ebensoviel, als Kynurin in Arbeit genommen worden war (3 *g* Kynurin gaben 2·8; 2·6 *g* Kynurin 2·4 *g* Öl).

Nach dem Siedepunkte und dem Verhalten gegen Platinchlorwasserstoffsäure, Goldchlorid und Quecksilberchloridlösung bestand das Öl aus reinem Sauerstoffäther. Durch Abkühlen und Impfen mit einer Spur kristallisierten Präparates, das aus γ-Chlorchinolin gewonnen worden war, wurde die Flüssigkeit auch vollkommen zum Erstarren gebracht.

Die vom Äther abgetrennte wässerige Lösung hinterließ nach dem Konzentrieren eine halbfeste Masse in geringer Menge, welche nach dem Lösen in Salzsäure mit Tierkohle entfärbt und mit Platin-, Gold- und Quecksilbersalzlösungen gefällt wurde. Die erhaltenen Niederschläge, welche wegen der geringen Menge an Material nicht sonderlich gereinigt werden konnten, zeigten die Abwesenheit von Methoxyl und einen geringen *n*-Methylgehalt an. Die Schmelzpunkte der Doppelsalze waren unscharf. Aller Wahrscheinlichkeit bestand das Produkt aus unverändertem Kynurin und geringen Mengen *n*-Äther; doch möchte ich, nach den Erfahrungen bei der Methoxylbestimmung der Kynurinäther, das Vorhandensein des letzteren nicht mit Sicherheit behaupten; keinesfalls sind irgend erheblichere Mengen davon gebildet worden.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Chlorhydrid des *o*-Äthers und das Goldsalz des Kynurins zu Vergleichszwecken dargestellt.

Digitized by Google

Chlorhydrid des Methoxykynurins. Dasselbe bildet farblose lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, aber nicht hygroskopisch. Es schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 164 bis 166°.

Aurat des Kynurins. Beim Erkalten einer salzsauren Kynurinlösung nach Zusatz von Goldchlorwasserstoffsäure in Form feiner, zitronengelber Nädelchen erhalten. Schmelzpunkt 217° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

Alkylierung von α-Methylkynurin.

OH

CH_3

N

Auf Alkoholzusatz erfolgte ziemlich lebhafte Reaktion. Nach zwölfstündigem Stehenlassen wurde der Überschuß des Diazomethans durch Schütteln mit Wasser — das sich dabei rosa färbte — zerstört. Die eingedampfte *wässerige* Lösung hinterließ eine weiße Kristallkruste, die den Schmelzpunkt 230 bis 231° zeigte und durch einmaliges Umkristallisieren vollkommen reines γ-Oxychinaldin ergab. Die rötlich gefärbte Mutterlauge wurde nach Zusatz von ausgeglühtem Sande eingedampft und der Rückstand auf *n*-Methylgehalt geprüft. Der Versuch endete negativ. Die *ätherische* Lösung hinterließ ein unangenehm riechendes Öl, das beim Reiben rasch erstarrte und abgepreßt den Schmelzpunkt 63 bis 65° besaß. Aus viel Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, schied sich der Körper beim Erkalten in schönen weißen Nadeln ab, welche den konstanten Siedepunkt 62° zeigten. Die Substanz war nunmehr vollkommen geruchlos.

Obwohl der beobachtete Schmelzpunkt niedriger ist als der in der Literatur angegebene (Conrad und Limpach:[1] 82°) ist das Produkt doch als reines γ-Methoxychinaldin anzusehen, wie der Vergleich mit einem aus γ-Chlorchinaldin gewonnenen

[1] Berl. Ber., *20*, 954 (1887).

Digitized by Google

Präparate (Mischungsschmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse) bewies. Der von Conrad und Limpach angegebene Schmelzpunkt dürfte durch einen Druckfehler bedingt sein.

Die ohne abnorme Erscheinungen ausführbare Methoxylbestimmung lieferte den erwarteten Zahlenwert.

0·202 *g* **gaben** 0·267 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	17·9	17·4

Alkylierung von β-Phenyl-6-Methylkynurin.

Die Untersuchung dieser Substanz bot doppeltes Interesse, da sowohl die Alkylierbarkeit der zweifach orthosubstituierten Hydroxylgruppe, als auch die Methoxylbestimmung sterisch beeinflußt sein konnte. Ersteres ist nun tatsächlich der Fall. Nur durch langandauernde Einwirkung einer ätherisch-methylalkoholischen Diazomethanlösung konnte partielle Alkylierung — die sich übrigens auch hier nur auf das Hydroxyl erstreckte — erzielt werden; die Methoxylbestimmung dagegen ließ sich anstandslos in $1^1/_2$ Stunden durchführen.

Die Darstellung der bloß in einer mir nicht zugänglichen Dissertation von Börner beschriebenen Stammsubstanz wurde unter Benutzung der kurzen Angaben[1] im »Chemischen Centralblatte« folgendermaßen dargestellt:

70 *g* Phenylessigester wurden nach Wislicenus[2] mit 40 *g* Ameisensäureester und 400 *cm*³ trockenem Äther vermischt, 10 *g* Natriumdraht eingetragen und nach beendigter

[1] C. 1900, I., 123.

[2] Ann., *291*, 164 (1896).

Digitized by Google

Reaktion mit Wasser zweimal ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung wurde nunmehr angesäuert und wieder zweimal mit Äther extrahiert. Die so gewonnene Lösung des »Formylphenylessigesters« wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert, wobei sich die Lösung in einem Kolben mit kurzem breiten Halse befand. Der teilweise kristallinische Rückstand wird mit 20 *g* *p*-Toluidin versetzt, etwas Alkohol zugefügt und 24 Stunden stehen gelassen. Die trübe Flüssigkeit wird nunmehr im selben Kolben auf einem Metallbade vorsichtig weiter erhitzt. Bei zirka 260° beginnt die unter Alkoholabspaltung sich vollziehende Reaktion;

C_2H_5OOC
CH_3 C— =
CH
NH

OH
C
= CH_3 C— + C_2H_5OH
CH
N

nachdem schon vorher das bei der Bildung des intermediär entstandenen *p*-Toluidophenylacrylsäureesters gebildete Wasser entwichen ist. Man muß durch Abtupfen des Kolbenhalses mit Filtrierpapier das kondensierte Wasser am Zurückfließen hindern, weil sonst durch Berührung desselben mit der überhitzten Flüssigkeit Explosionen eintreten können.

Die Masse wird langsam bis gegen 300° erhitzt, bis plötzlich der Kolbeninhalt kristallinisch erstarrt. Man löst in siedendem Alkohol und erhält nach einmaligem Umkristallisieren das 6-Methyl-β-Phenylkynurin vollkommen rein in Form langer, weißer, glänzender Nadeln vom Schmelzpunkt 315°.

0·1999 *g* gaben 0·107 *g* Wasser und 0·597 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C........	81·9	81·4
H........	5·5	5·6

Digitized by Google

Methyläther des 6-Methyl-β-Phenylkynurins.

Das Einwirkungsprodukt von viel überschüssigem Diazomethan wurde nach 48stündiger Reaktionsdauer durch Behandeln mit wenig Äther, worin das Derivat im Gegensatze zur Stammsubstanz sehr leicht löslich ist, von unverändertem Ausgangsmaterial getrennt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol in Form von Nadeln — Schmelzpunkt 117° — erhalten.

0·114 *g* gaben 0·0975 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	12·4	11·3

Weder das γ-Methoxychinaldin noch obiges Derivat des 6-Methyl-β-Phenylkynurins ließen bei der Methoxylbestimmung eine auffallende Erschwerung der Abspaltbarkeit der Alkoholreste erkennen. Es war daher von Interesse, die entsprechenden Äthyläther darzustellen, um ihr Verhalten mit demjenigen des Äthylkynurins[1] vergleichen zu können.

Äthoxychinaldin.

Durch Erhitzen des entwässerten Chinaldons mit Phosphorpenta- und Oxychlorid wurde zunächst das intensiv riechende

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27* (1906).

Digitized by Google

γ-Chlorchinaldin[1] gewonnen, das mit der berechneten Menge Natriumäthylat und absolutem Alkohol zwei Stunden lang im Autoklaven auf 130° erhitzt wurde.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde hierauf in Wasser gegossen und wiederholt ausgeäthert. Der Ätherrückstand erstarrte vollständig zu schönen Kristallen, deren Schmelzpunkt — 41° — durch Umkristallisieren aus Äther nicht geändert wurde. Die Substanz ist in Wasser sehr schwer löslich und daraus nur in Form von Öltropfen zu gewinnen. Sie riecht in reinem Zustande nicht unangenehm, sonst, namentlich in wässeriger Lösung und in der Wärme faulig, tranig.

Der Äthyläther des γ-Oxychinaldins, der hier offenbar vorliegt, siedet bei 290° und läßt sich längere Zeit in einem auf 400° erhitzten Metallbade kochen, ohne seine Kristallisierbarkeit oder Löslichkeit in Äther einzubüßen. Bei der Destillation wird ein sofort erstarrendes farbloses Öl vom Schmelzpunkt 40 bis 41° erhalten.

Zur vollständigen Entfernung von Äther oder Alkohol wurde der Körper durch wiederholtes Lösen in Chloroform, Waschen mit Wasser und Trocknen für die Analyse vorbereitet.

Im Methoxylapparate begann aber erst nach $^1/_2$ stündigem Sieden der Jodwasserstoffsäure ein geringer Niederschlag in jenen glänzenden Flittern aufzutreten, die, ohne vorhergehende Trübung des Kölbcheninhaltes plötzlich auffallend, für den Verlauf der Bestimmung bei *n*-alkylierten Substanzen, welche bei andauerndem Kochen mit Jodwasserstoffsäure reagieren,[2] charakteristisch sind.

Nach fünfstündiger Dauer des Versuches war die Menge des Niederschlages wesentlich vermehrt, aber die Jodäthylbildung durchaus noch nicht beendet. Es wurde indes der Versuch abgebrochen und nach dem Abdestillieren der Hauptmenge der Jodwasserstoffsäure in Form einer Stickstoffmethylbestimmung nach Herzig-Meyer fortgeführt. Auch jetzt erfolgte noch eine übrigens geringfügige Abscheidung in der Silberlösung.

---

[1] Conrad und Limpach, Ber. *20,* 954 (1887).

[2] Goldschmiedt.


Digitized by Google

Die im ganzen erhaltene Jodsilbermenge entsprach ungefähr 40% des theoretischen Wertes.

γ-Äthoxy-β-Phenyl-6-Methylchinolin.

C_2H_5
O
CH_3
N

10 *g* des Oxykörpers wurden mit 40 *g* Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid über freier Flamme erhitzt, bis eine klare, hellgelbe Lösung entstanden und keine Salzsäureentwicklung mehr zu bemerken war. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze und wurde nunmehr nach dem Digerieren mit warmer Sodalösung in Äther aufgenommen. Der schön kristallisierte Rückstand wurde durch Lösen in Alkohol, das sehr leicht erfolgt, und Fällen mit sehr wenig Wasser gereinigt. Es wurden so feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 94° erhalten. Nochmaliges Umkristallisieren änderte den Schmelzpunkt nicht.

Eine Chlorbestimmung[1] erwies, daß die erwartete Reaktion eingetreten war.

Das γ-Chlor-β-Phenyl-6-Methylchinolin

Cl
CH_3—
N

wurde in absolutem Äthylalkohol aufgenommen und mit der berechneten Menge Natriumäthylatlösung drei Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt, aus der mit Wasser vermischten Flüssigkeit mittels Äther extrahiert und in der weiter oben

[1] Gefunden Cl: 13·7, berechnet: 13·9. Die Details der Analyse gingen leider verloren.

Digitized by Google

beschriebenen Weise durch Waschen und Trocknen der Chloroformlösung gereinigt, bildet ein gelblich gefärbtes Öl, das auch im Eiskochsalzgemisch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Wider Erwarten lieferte die Substanz ohne Verzögerung und ohne auffallende Erscheinung bei der Äthoxylbestimmung die für das Äthoxyprodukt berechnete Menge Jodsilber.

0·241 *g* gaben 0·208 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O....	17·1	16·6

Wir haben also die bemerkenswerte Tatsache zu registrieren, daß von den analog gebauten Substanzen:

OC_2H_5 N I

OC_2H_5 N II

OC_2H_5 CH_3 N III

und

CH_3— OC_2H_5 N IV .

die beiden mit II und III bezeichneten nur schwer, die beiden anderen anstandslos durch Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 entalkyliert werden. Es wäre voreilig, hieraus schon jetzt Schlüsse ziehen zu wollen; ein reicheres Beobachtungsmaterial zusammenzutragen bin ich bemüht.

Doch weisen bereits jetzt die Fälle des Äthylkynurins und des Äthoxychinaldins darauf hin, daß bei gewissen Substanzen die Entscheidung darüber, ob man Sauerstoff- oder Stickstoffäther vor sich habe, auf Grund der Äthoxylbestimmung nicht

Digitized by Google

mit Sicherheit erbringen kann, da ja, wie Goldschmiedt und Hönigschmid[1] gezeigt haben, auch Stickstoffäther unter gewissen Umständen in ähnlicher Weise beim prolongierten Kochen Alkyl abspalten, wie es die oben besprochenen resistenten Sauerstoffäther tun.

Während unter den Stickstoffäthern die Methylverbindungen diese Anomalie in hervorragendem Maße zeigen, ist bei den Sauerstoffäthern, aus dem gleichen Grunde der größeren Stabilität der höher alkylierten Derivate, nur bei den Äthyläthern verzögerte Abspaltbarkeit beobachtet worden.

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 707 (1903).

Digitized by Google

Über die Veresterung der Amidobenzoesäuren durch alkoholische Salzsäure

von

Anton Kailan.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Die Untersuchung der Veresterung der Amidobenzoesäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff bot deshalb besonderes Interesse, weil diese Säuren auch als Basen fungieren können und mit HCl Salze geben.

Es mußte sofort die Frage entstehen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit in absolut-alkoholischen Lösungen der gesamten HCl-Konzentration proportional ist oder nur dem Überschusse des Chlorwasserstoffes über die Konzentration der Amidosäure, beziehungsweise ihres Esters, welchen Überschuß ich als Konzentration der freien Salzsäure hier und im folgenden bezeichnen möchte.

Es hat sich nun in der Tat gezeigt, was ich schon jetzt vorausschicken will, daß die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit eher der »freien« als der gesamten HCl-Konzentration proportional ist. So trifft für die *p*-Amidosäure, für $^1/_8$- bis $^2/_3$-normales HCl und sehr wasserarmen Alkohol diese Proportionalität ziemlich genau zu, auch zeigt sich sowohl bei der Para- als auch bei der Metasäure, wenn man die HCl- und die Amidosäurekonzentration sehr nahe gleich groß wählt, nur eine sehr geringe Veresterungsgeschwindigkeit.[1] Im allgemeinen

[1] Aus diesen Gründen wurden auch im folgenden die Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Meta- und Paraamidobenzoesäuren als Funktionen

Digitized by Google

nehmen aber doch die Konstanten noch rascher zu als selbst die Konzentration der »freien« Salzsäure. Sehr erschwert wurde eine eingehendere Feststellung dieser Verhältnisse durch die geringe Löslichkeit der Chlorhydrate der *m*- und *p*-Amidobenzoesäuren in Alkohol. Denn es konnten so nur kleine Konzentrationen dieser Säuren untersucht werden.

Bei der *o*-Amidobenzoesäure, deren Chlorhydrat eine erheblich größere Löslichkeit zeigt als das der *m*- und *p*-Säure, ist wieder die Reaktionsgeschwindigkeit unbequem klein. Hier kommt daher auch die Chloräthylbildung bereits sehr merklich in Betracht. Letztere wurde der »freien« HCl-Konzentration proportional angenommen.

Versuchsmethode.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Benzoesäure, auf die ich daher hier verweisen kann.[1] Nur für das Verschließen der Reaktionskölbchen verwendete ich diesmal — wie übrigens auch schon bei allen meinen Versuchen mit den Nitrobenzoesäuren und bei manchen mit der Benzoesäure — Kautschuk- statt Korkstopfen.

Die alkoholische Salzsäure, die bei den später anzuführenden Versuchsserien zur Verwendung kam, war unter Eiskühlung bereitet worden. Bei meinen älteren Versuchen, die ich indessen hier nicht anführen will, hatte ich ohne Kühlung bereitete alkoholische HCl verwendet und daher in absolutalkoholischen Lösungen, ganz ähnlich wie bei der Benzoesäure, um zirka 10 bis 15% zu niedrige Konstanten bekommen.

---

der »freien«, nicht der gesamten HCl-Konzentration dargestellt, insbesondere auch, da die Versuchsserien der Nitrobenzoesäuren und der Benzoesäure selbst, die sich auf eine bestimmte Gesamt-Salzsäurekonzentration beziehen, teilweise nur vergleichbar sind mit Versuchen bei den Amidosäuren, die sich auf eine ebenso große freie HCl-Konzentration beziehen.

[1] Vergl. A. Kailan, Die Veresterung der Benzoesäure durch alkoholische Salzsäure. Sitzungsberichte der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, math.-naturw. Klasse, 115. Bd., Abt. IIb, p. 341, Mai 1906. (Bei dieser Gelegenheit möchte ich berichtigen, daß es auf p. 49 der eben zitierten Abhandlung — p. 389 der Sitzungsberichte — bei Versuch Nr. 5 heißen soll: $t = 26 \cdot 65$, nicht $20 \cdot 65$).

Digitized by Google

Die Bedeutung der Buchstaben in den folgenden Tabellen ist die in meiner Untersuchung über die Benzoesäure besprochene.

Die in der Rubrik »Korrektur in Kubikzentimeter« angeführten Zahlen bedeuten die Kubikzentimeter, um die die $(a—x)$ infolge der Chloräthylbildung zu klein gefunden wurden. Die Geschwindigkeitskonstante der letzteren — für natürliche Logarithmen — habe ich früher[1] für 25° und zirka 4 bis 5 Centimole H_2O im Liter zu 6.10^{-6} ermittelt. Da nun aber, zumal bei der außerordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit, dieser Wert nicht mit größerer Genauigkeit bestimmt werden konnte, auch aus dem gleichem Grunde seine Abhängigkeit von geringen Änderungen des Wassergehaltes nicht gemessen, sondern nur gezeigt wurde, daß obige Konstante bereits für $w = 0 \cdot 7$ praktisch Null wird, so konnte die Frage, ob die Chloräthylbildung der gesamten oder nur der »freien« HCl-Konzentration proportional zu setzen ist, nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Ich habe aber das letztere als das wahrscheinlichere[2] angenommen und daher die Korrekturen in der besprochenen Rubrik mit $6.10^{-6}.(C—a)t$ angenommen.

Ferner bedeuten noch $c' = c—A$ die sogenannte »freie« und c_m und c'_m die sogenannte »mittlere«, beziehungsweise »mittlere freie« HCl-Konzentration; es sind

$$c_m = c_0 — \frac{d}{2} \quad \text{und} \quad c'_m = c'_0 — \frac{d}{2},$$

wenn $d = 6.10^{-6}c't$ die durch Chloräthylbildung bis zur Zeit t im Liter verschwundenen Mole Chlorwasserstoff, c_0, beziehungsweise c'_0 die anfängliche gesamte, beziehungsweise freie HCl-Konzentration, gleichfalls in Molen pro Liter, bedeuten.

[1] Vergl. A. Kailan, Die Veresterung der Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoesäure durch alkoholische Salzsäure. Ann. der Chemie (im Drucke).

[2] Sehr unbequem ist, daß sich bei Anwesenheit von Anthranilsäure die Volhard'sche Chlorbestimmung nicht durchführen läßt, da die gelb gefärbten Anthranilsäurelösungen bei Zusatz von Salpetersäure schwach rotbraun werden.


Digitized by Google

Orthoamidobenzoesäure.

Tabelle I.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6801$; $A = 0\cdot0605$; $C = 33\cdot52$; $a = 2\cdot98$;

$d\frac{25\cdot05°}{4°} = 0\cdot78532$; $w_0 = 0\cdot022$; $w_m = 0\cdot036$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·33	2·98	—	—	—	—	—
43·1	2·64	+0·08	1225	923	1360	1492
121·5	2·23	+0·22	1039	701	1034	1136
168·2	1·98	+0·31	1056	681	1007	1105
235·9	1·61	+0·42	1134	708	1047	1150
287·8	1·38	+0·53	1162	673	997	1095
333·6	1·17	+0·61	1220	671	997	1095
		Mittelwerte...	1151	689	1020	1120
		$\frac{k_m}{c}$	1693	—	—	—
		$\frac{k_m}{c'}$	1828	—	—	—

Nr. 2.

$c = 0\cdot3422$; $A = 0\cdot0609$; $C = 16\cdot86$; $a = 3\cdot00$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0\cdot030$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·35	2·94	—	—	—	—	—
121·2	2·78	+0·10	258	147	430	524
235·6	2·44	+0·20	381	231	678	826

Digitized by Google

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
355·0	2·27	+0·30	341	190	559	681
457·2	2·14	+0·39	321	162	479	583
955·0	1·22	+0·76	409	189	565	691
Mittelwerte (arithm. Mittel) ..			342	184	542	661
$\frac{k_m}{c}$			999	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			1215	—	—	—

Nr. 3.

$c = 0·1662$; $A = 0·0631$; $C = 8·19$; $a = 3·11$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0·030$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	k korr.	$\frac{k}{c_m}$ korr.	$\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·25	3·11	—	—	—	—	—
351	2·90	+0·10	85·4	43·6	264	427
545	2·76	+0·17	94·5	46·8	285	462
953	2·49	+0·29	101·0	50·8	311	508
Arithm. Mittel...			93·6	46·7	287	466
$\frac{k_m}{c}$			563	—	—	—
$\frac{k_m}{c'}$			908	—	—	—

Digitized by Google

Nr. 4.

$c = 0\cdot6733$; $A = 0\cdot0660$; $C = 33\cdot01$; $a = 3\cdot24$;
$d\frac{25\cdot05^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78562$; $w_0 = 0\cdot061$, $w_m = 0\cdot083$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.*	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.*	10^6 $\frac{k}{c'_m}$ korr.*
0·25	3·20	—	—	—	—	—
72·7	2·81	+0·13	845	575	857	951
240·4	2·01	+0·43	861	510	763	846
503·5	0·89	+0·90	1114	511	769	854
503·6	0·83	+0·90	1173	540	814	903
		Mittelwerte ...	1101	524*	792*	879*
		$\frac{k_m}{c}$	1636	—	—	—
		$\frac{k_m}{c'}$	1813	—	—	—

Nr. 5.

$c = 0\cdot6745$; $A = 0\cdot0733$; $C = 31\cdot59$; $a = 3\cdot43$;
$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0\cdot78536$, $w_0 = 0\cdot017$, $w_m = 0\cdot032$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·15	3·56	—	—	—	—	—
118·5	2·83	+0·20	709	451	683	766
191·4	2·45	+0·30	766	504	752	844
288·4	2·03	+0·46	792	484	723	812
363·4	1·64	+0·60	883	511	765	859
		Mittelwerte ...	776	495	740	830
		$\frac{k_m}{c}$	1151	—	—	—
		$\frac{k_m}{c'}$	1291	—	—	—

* Die Werte der k korr. sind hier etwas unsicher, da die Konstante der Chloräthylbildung für $w_m = 0\cdot083$ vielleicht schon nicht unbeträchtlich kleiner ist als die der Rechnung zu Grunde gelegte, für $w =$ zirka $0\cdot04$ ermittelte Konstante.

Digitized by Google

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 6753$; $A = 0 \cdot 0957$; $C = 26 \cdot 45$; $a = 3 \cdot 75$;
$d \frac{25 \cdot 3^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 78520$; $w_0 = 0 \cdot 039$, $w_m = 0 \cdot 054$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·25	3·70	—	—	—	—	—
77·65	3·26	+0·11	783	598	887	1034
169·0	2·80	+0·24	750	539	802	935
263·5	2·39	+0·37	742	505	753	879
407·0	1·83	+0·55	765	485	726	847
		Mittelwerte...	754	508	757	883
		$\frac{k_m}{c}$	1116	—	—	—
		$\frac{k_m}{c'}$	1279	—	—	—

Nr. 7.

$c = 0 \cdot 6756$; $A = 0 \cdot 1468$; $C = 31 \cdot 63$; $a = 6 \cdot 87_5$;
Alkohol wie bei Nr. 5; $w_m = 0 \cdot 042$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c'_m}$ korr.
0·2	7·02	—	—	—	—	—
46·5	6·49	+0·07	540	439	650	831
118·8	5·97	+0·18	516	407	605	774
191·7	5·31	+0·28	596	469	698	893
288·4	4·84	+0·43	529	365	545	696
363·8	4·46	+0·54	517	380	568	727
477·5	3·72	+0·72	559	398	596	763
		Mittelwerte...	541	394	589	770
		$\frac{k_m}{c}$	800	—	—	—
		$\frac{k_m}{c'}$	1022	—	—	—

Digitized by Google

Nr. 8.

$c = 0 \cdot 6786$; $A = 0 \cdot 1802$; $C = 33 \cdot 45$; $a = 8 \cdot 87$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 045$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c_m^J}$ korr.
0·3	8·87	—	—	—	—	—
100·0	8·13	+0·15	380	301	445	605
214·8	7·30	+0·32	395	308	456	621
315·8	6·55	+0·47	418	322	472	653
333·0	6·51	+0·50	404	308	456	622
435·4	6·00	+0·66	391	286	426	582
862·6	3·89	+1·29	415	271	407	558
		Mittelwerte ...	400	299	444	607
		$\frac{k_m}{c}$	590	—	—	—
		$\frac{k_m}{c^J}$	803	—	—	—

Nr. 9.

$c = 0 \cdot 3252$; $A = 0 \cdot 0919$; $C = 12 \cdot 74$; $a = 3 \cdot 60$;
Alkohol wie bei Nr. 6; $w_m = 0 \cdot 047$.

t	$(a-x)$	Korr. cm^3	10^6 k	10^6 k korr.	10^6 $\frac{k}{c_m}$ korr.	10^6 $\frac{k}{c_m^J}$ korr.
0·35	3·56	—	—	—	—	—
93·85	3·37	+0·05	307	239	735	1025
185·1	3·26	+0·10	233	163	502	701
351·0	2·96	+0·19	242	166	513	717
424·4	2·82	+0·23	250	170	527	737
		Mittelwerte ...	247	171	527	737
		$\frac{k_m}{c}$	760	—	—	—
		$\frac{k_m}{c^J}$	1060	—	—	—

Digitized by Google

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher als die gesamte, wahrscheinlich auch als die »freie« HCl-Konzentration zunimmt.[1] Ordnet man diese Versuche nach steigenden Werten von c', so gelangt man zu folgender Zusammenstellung:

Versuch Nr.	c	$10^6 \frac{k}{c}$ korr.	c'	$10^6 \frac{k}{c'}$ korr.	$10^3 w_m$
3	0·1663	287	0·1031	466	30
9	0·3252	527	0·2333	737	47
2	0·3422	542	0·2813	661	30
8	0·6786	444	0·4984	607	45
7	0·6756	589	0·5288	770	42
6	0·6753	757	0·5796	883	54
5	0·6745	740	0·6012	830	32
4	0·6733	792	0·6073	879	83,
1	0·6801	1020	0·6196	1120	36

Außerdem führte ich noch zwei Versuche mit etwas wasserreicherem Alkohol aus, für die ich nur die unkorrigierten Werte angebe, da ich über die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung bei dieser Wasserkonzentration keine Messungen angestellt hatte.

Tabelle I*a*.

Nr. 1.

$c = 0·6756$; $A = 0·0639$; $C = 26·46$; $a = 2·50$;
$w_0 = 0·305$; $w_m = 0·318$.

t	$a-x$	$k.10^6$	$k_1\ 10^6$
0·4	2·37	—	von $t_1 = 0·4$, $a_1 = 2·37$ ger.
169·1	1·84	768	630
311·0	1·56	660	583
353·8	1·38	730	665
407·6	1·31	689	647
Mittelwerte...		702	631
$\frac{k_m}{c}$		1038	935
$\frac{k_m}{c'}$		1147	1032

[1] In letzterer Beziehung besteht einige Unsicherheit, da die Konstanten infolge des Einflusses der Versuchsfehler stark schwanken.

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0{\cdot}3252$; $A = 0{\cdot}0613$; $C = 12{\cdot}74$; $a = 2{\cdot}40$, $w_0 = 0{\cdot}256$; $w_m = 0{\cdot}261$.

t	$a-x$	$k.10^6$
0·2	2·36	—
185·2	2·20	205
351·0	2·07	184
424·8	2·02	177
520·4	1·96	169
	Mittelwert	182
	$\frac{k_m}{c}$	560
	$\frac{k_m}{c'}$	691

Es zeigt sich also auch hier die Erscheinung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl rascher als die c als auch als die c' zunimmt.

Die Verseifung des Orthoamidobenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Über die Verseifung des Esters stellte ich je einen Versuch in wasserarmem und in wasserreichem Alkohol an:

Tabelle II.

Nr. 1.

$c = 0{\cdot}3970$; E[1] $= 0{\cdot}1673$; $C = 42{\cdot}59$; e[1] $= 17{\cdot}94$; $w_0 = 0{\cdot}13$.

t	C	C[2] ber.
21	42·55	42·56
70	42·50	42·48
166	42·45	42·30
406	42·30	42·0

[1] E = Konzentration des Esters in Molen pro Liter; e in Kubikzentimeter äquiv. zirka $^1/_{20}$-normales $Ba(OH)_2$ für ungefähr 5 cm^3 Mischung.

[2] Nach der Gleichung $d = 10^{-6}(C-e)t$; vergl. p. 801.

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0\cdot6358$; $E = 0\cdot1673$; $C = 68\cdot22$; $e = 17\cdot94$:
$w_0 = 3\cdot6$.

t	*C*	$(e-x)$	k' [1]
46	68·2	—	—
142	68·4	17·76	0·000032
238	68·3	17·86	0·000009
622	69·8	16·36	0·000065
1012	71·9	14·26	0·000099

Im wasserarmen Alkohol findet somit keine Verseifung statt. Daß die »*C* ber.« sogar noch kleiner ausfallen als die »*C* gefunden«, kann vielleicht davon herrühren, daß die Chloräthylbildung bei der immerhin schon beträchtlicheren Wasserkonzentration ($w_0 = 0\cdot13$) bereits wesentlich kleiner ist, als bei der Berechnung angenommen wurde. Würde man die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung der gesamten HCl-Konzentration proportional setzen und nicht, wie es hier geschehen ist, bloß dem Überschusse der HCl- über die Athranilsäureesterkonzentration, so würde man noch wesentlich niedrigere »*C* ber.« erhalten (für die letzte Beobachtung z. B. $C_{ber.} = 41\cdot58$).

Nr. 2 zeigt, daß in stark wasserhaltigem Alkohol Verseifung stattfindet.

Metaamidobenzoesäure.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Die *m*-Amidobenzoesäure ist in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich. Ich fand, daß sich in Alkohol von 99·7 Gewichtsprozenten bei 25° 0·2014 Mole im Liter, also 0·276 *g* in 10 cm^3 lösen. Sehr viel geringer ist indessen die Löslichkeit des Chlorhydrats besonders in wasserreicherem Alkohol. So trat in einer Lösung, die 0·668 Mole HCl, 0·0613 Mole Amidosäure und 1·00 Mole Wasser im Liter enthielt, bereits Ausscheidung von Chlorhydrat ein, während bei gleicher Salz- und

[1] $k' = \frac{1}{t} \log \frac{e}{e-x}$; also H_2O-Konzentration konstant angenommen.

Digitized by Google

Amidosäurekonzentration und nur 0·52 Molen Wasser noch keine Ausscheidung stattfand. Wegen dieser geringen Löslichkeit konnten auch die später zu besprechenden Versuche in wasserhaltigem Alkohol nur mit sehr geringen Amidosäuremengen ausgeführt werden, wodurch naturgemäß ihre Genauigkeit eine geringere ist.

Tabelle III.

Nr. 1.

$c = 0·6786$; $A = 0·06275$; $C = 33·45$; $a = 3·09$;

$d\frac{25·05°}{4°} = 0·78532$; $w_0 = 0·022$; $w_m = 0·042$.

t	$a-x$	k
0·3	3·00	—
2·4	2·63	0·0293
15·35	1·30	0·0245
15·50	1·27	0·0249
18·0	1·15	0·0239
18·1	1·13	0·0242
23·5	0·75	0·0262
24·9	0·79	0·0238
	Mittelwert ...	0·0247
	$\frac{k_m}{c}$	0·0364
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0401

Nr. 2.

$c = 0·3414$; $A = 0·0632$; $C = 16·82$; $a = 3·11$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0·037$.

t	$a-x$	k
0·12	3·13	—
17·2	2·05	0·01054
22·18	1·83	0·01039

Digitized by Google

t	$a-x$	k
25·62	1·70	0·01025
41·8	1·16	0·01025
	Mittelwert	0·01036
	$\frac{k_m}{c}$	0·0304
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0372

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 3273$; $A = 0 \cdot 05147$; $C = 12 \cdot 82$; $a = 2 \cdot 01_5$;

$d \frac{25 \cdot 3°}{4°} = 0 \cdot 78520$; $w_0 = 0 \cdot 039$; $w_m = 0 \cdot 053$.

t	$a-x$	k
0·5	1·91	—
15·3	1·41	0·01015
23·0	1·16	0·01044
23·1	1·15	0·01055
45·65[1]	0·69	0·01020
	Mittelwert	0·01029
	$\frac{k_m}{c}$	0·0315
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0373

Nr. 4.

$c = 0 \cdot 1658$; $A = 0 \cdot 0632$; $C = 8 \cdot 17$; $a = 3 \cdot 11$;

Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 034$.

t	$a-x$	k
0·15	3·13	—
19·2	2·71	0·00313
42·9[1]	2·29	0·00311
94·95	1·58	0·00310
95·05	1·58	0·00310
	Mittelwert	0·00310
	$\frac{k_m}{c}$	0·0187
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0302

[1] 10 cm^3 titriert.

Digitized by Google

Obige Zahlen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit jedenfalls nicht der HCl-Konzentration proportional ist, sondern rascher als diese wächst; ordnet man obige Versuche nach steigender HCl-Konzentration, so erhält man:

c	0·1658	0·3273	0·3414	0·6786
$10^4 \cdot \frac{k_m}{c}$ ..	187	315	304	364
$w_m . 10^3$ ...	34	53	37	42

Eher noch wäre die Reaktionsgeschwindigkeit der »freien« HCl-Konzentration proportional, obgleich auch hier die betreffenden Werte einen merklichen Gang im gleichen Sinne wie oben zeigen:

c'	0·1026	0·2758	0·2782	0·6158
$\frac{k_m}{c'} \cdot 10^4$ ..	302	373	372	401

Aus der im allgemeinen guten Konstanz der k-Werte der Einzelbeobachtungen der Versuchsserien folgt übrigens, daß der Ester die katalytische Wirksamkeit des HCl jedenfalls in gleicher Weise wie die freie Amidosäure beeinflußt.[1]

---

[1] In einem Falle, wo HCl und Amidosäurekonzentration angenähert gleich groß gewählt wurden, zeigte sich nur eine außerordentlich kleine Reaktionsgeschwindigkeit:

Nr. 5.

$c = 0·05161$; $A = 0·05158$; $C = 3·35$; $a = 3·35$; $w_0 = 0·04$

t	$a-x$	k
0·3	3·35	—
90·5	3·35	0
163·7	3·31	0·000032
737	2·96	0·000073
	Arithmetisches Mittel...	0·000053
	$\frac{k}{c}$	0·00103

Digitized by Google

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle IV.

$w_m = 0\cdot510$ bis $0\cdot534$.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6680$; $A = 0\cdot0613$; $C = 32\cdot92$; $a = 3\cdot02$;
$w_0 = 0\cdot518$; $w_m = 0\cdot534$.

t	$a-x$	k
0·25	2·98	—
14·0	2·08	0·01158
18·0	1·83	0·01210
21·2	1·78	0·01085
37·6	1·18	0·01086
40·3	1·15	0·01041
40·7	1·08	0·01047
	Mittelwert...	0·01084
	$\frac{k_m}{c}$	0·01621
	$\frac{k_m}{c'}$	0·01785

Nr. 2.

$c = 0\cdot3205$; $A = 0\cdot0515$; $C = 12\cdot55$; $a = 2\cdot02$;
$w_0 = 0\cdot500$; $w_m = 0\cdot511$.

t	$a-x$	k
0·4	1·99	—
25·0	1·66	0·00338
48·4	1·41	0·00321
66·7	1·23	0·00322
94·80	0·99	0·00326
	Mittelwert...	0·00325
	$\frac{k_m}{c}$	0·01014
	$\frac{k_m}{c'}$	0·01207

Digitized by Google

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1600$; $A = 0 \cdot 0516$; $C = 6 \cdot 27$; $a = 2 \cdot 02$;
$w_0 = 0 \cdot 499$; $w_m = 0 \cdot 510$.

t	$a-x$	k
0·5	2·04	—
65·0	1·81	0·000734
94·7	1·71	0·000765
186·9	1·43	0·000803
262·7	1·25	0·000794
384·2	1·05	0·000740
432·0	0·96	0·000731
	Mittelwert...	0·000758
	$\frac{k_m}{c}$........	0·00474
	$\frac{k_m}{c'}$........	0·00699

Tabelle V.

$w_m = 1 \cdot 127$ bis $1 \cdot 159$.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6488$; $A = 0 \cdot 0518$; $C = 32 \cdot 85$; $a = 2 \cdot 62$;
$w_0 = 1 \cdot 130$; $w_m = 1 \cdot 141$.

t	$a-x$	k
0·2	2·65	—
24·7	2·09	0·00400
47·4	1·60	0·00453
71·8	1·35	0·00402
71·9	1·25	0·00448
	Mittelwert...	0·00429
	$\frac{k_m}{c}$........	0·00662
	$\frac{k_m}{c'}$........	0·00719

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3202$; $A = 0 \cdot 0514$; $C = 12 \cdot 54$; $a = 2 \cdot 01$;
$w_0 = 1 \cdot 147$; $w_m = 1 \cdot 159$.

t	$a-x$	k
0·45	1·96	—
65·0	1·64	0·00137
94·9	1·54	0·00123
187·3	1·23[1]	0·00114
263·0	1·07	0·00104
264·7	0·99	0·00117
	Mittelwert...	0·001135
	$\frac{k_m}{c}$	0·00354
	$\frac{k_m}{c^J}$	0·00422

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1603$; $A = 0 \cdot 05145$; $C = 6 \cdot 28$; $a = 2 \cdot 01_5$;
$w_0 = 1 \cdot 121$; $w_m = 1 \cdot 127$.

t	$a-x$	k
0·5	2·02	—
94·95	1·89	0·000293
187·1	1·72	0·000368
354·5	1·58	0·000298
451·4	1·51	0·000278
451·6	1·43	0·000322
	Mittelwert...	0·000306
	$\frac{k_m}{c}$	0·00191
	$\frac{k_m}{c^J}$	0·00281

[1] Doppelte Menge (10 cm^3) titriert.

Digitized by Google

Tabelle VI.

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6488$; $A = 0 \cdot 0518$; $C = 32 \cdot 85$; $a = 2 \cdot 62$;
$w_0 = 1 \cdot 613$; $w_m = 1 \cdot 632$.

t	$a-x$	k
0·3	2·55	—
28·3	2·13	0·00320
46·3	1·87	0·00317
70·8	1·65	0·00284
94·8	1·42	0·00281
	Mittelwert ...	0·00291
	$\frac{k_m}{c}$	0·00449
	$\frac{k_m}{c'}$	0·00488

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 6507$; $A = 0 \cdot 0520$; $C = 32 \cdot 95$; $a = 2 \cdot 63$;
$w_0 = 2 \cdot 516$; $w_m = 2 \cdot 525$.

t	$a-x$	k
0·3	2·56	—
46·3	2·23	0·00155
74·5	2·05	0·00145
142·3	1·63	0·00146
142·4	1·63	0·00146
167·8	1·53	0·00140
	Mittelwert ...	0·00145
	$\frac{k_m}{c}$	0·00223
	$\frac{k_m}{c'}$	0·00242

Digitized by Google

Die Zahlen zeigen deutlich, daß die Geschwindigkeitskonstante sowohl weit rascher als die gesamte als auch als die »freie« HCl-Konzentration zunimmt, wie die folgende Übersicht erkennen läßt:

$w_m = 0 \cdot 510$ bis $0 \cdot 534$

c	0·1600	0·3205	0·6680
$\frac{k}{c} \cdot 10^4$....	47·4	101·4	162·1
c'	0·1084	0·2690	0·6067
$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$....	69·9	120·7	178·5

$w_m = 1 \cdot 127$ bis $1 \cdot 159$

c	0·1603	0·3202	0·6488
$\frac{k}{c} \cdot 10^4$....	19·1	35·4	66·2
c'	0·1088	0·2688	0·5970
$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$....	28·1	42·2	71·9

3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich in analoger Weise wie bei der Benzoesäure als Funktionen von Wassergehalt und freier HCl-Konzentration (c') darstellen. Als die geeignetste Form erwies sich die folgende:

$$\frac{1}{k} = A + \frac{A_1}{c'} + \frac{A_2}{c'^2} + \left(B + \frac{B_1}{c'} + \frac{B_2}{c'^2}\right) w + \left(C + \frac{C_1}{c'} + \frac{C_2}{c'^2}\right) w^2.$$

Die Ermittelung der Konstanten obiger Formel geschah in der Weise, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zunächst auf die drei mittleren c'-Konzentrationen 0·1084, 0·2690, 0·5970 linear reduziert wurden. Eine lineare Reduktion

Digitized by Google

aber war zulässig, da die Abweichungen der jeweiligen c'-Werte von den oben gegebenen bei den Versuchen mit wasserhaltigem Alkohol nicht einmal 2% erreichten.

Die Abhängigkeit der so reduzierten Versuchskonstanten von w und c' läßt sich durch die folgenden Gleichungen[1] darstellen:

$$\text{Für } c' = 0\cdot1084 \ldots \frac{1}{k} = 249\cdot6 + 1606\,w + 963\cdot4\,w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0\cdot2690 \ldots \frac{1}{k} = 88\cdot62 + 228\cdot6\,w + 392\cdot3\,w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0\cdot5970 \ldots \frac{1}{k} = 38\cdot34 + 67\cdot00\,w + 77\cdot24\,w^2.$$

Aus den Konstanten dieser Gleichungen wurden dann die Konstanten der allgemeinen Formel abgeleitet (k gilt für die Rechnung mit Brigg'schen Logarithmen).

Man erhält so die Formel:

$$\frac{1}{k} = 0\cdot87 + \frac{21\cdot35}{c'} + \frac{0\cdot6088}{c'^2} + \left(75\cdot62 - \frac{43\cdot09}{c'} + \frac{22\cdot66}{c'^2}\right)w + \left(-223\cdot0 + \frac{190\cdot5}{c'} - \frac{6\cdot713}{c'^2}\right)w^2.$$

Sie gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot02$ und $1\cdot15$ sowie für »freie« HCl-Konzentrationen zwischen $c' = 0\cdot1$ und $0\cdot6$; ferner für $c' = 0\cdot6$ auch noch bis $w = 2\cdot5$. Dabei war die Amidosäure zirka 0·05 bis 0·06 normal.

Eine größere Konzentration der Amidosäure ist ausgeschlossen wegen der bereits erwähnten Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats, die Wahl einer geringeren Konzentration aber wäre nicht empfehlenswert, da sonst die k allzu unsicher würden.

---

[1] Ihre Konstanten sind in Fällen, wo mehr als drei Beobachtungen vorlagen, nach der Methode kleinster Quadrate ermittelt.

Digitized by Google

Die Prüfung, wie weit obige Formel die Versuche darstellt, geschah in analoger Weise wie bei der Benzoesäure. Ich kann daher auf die dortigen Ausführungen verweisen.[1]

Entsprechend dem Umstande, daß der Verbrauch an Barytlauge hier nirgends zirka 40 cm^3 überstieg, wurde der zulässige Fehler etwas kleiner als dort, nämlich mit 0·20 cm^3 statt mit 0·25 cm^3 angenommen. Daher erhält man für den zulässigen prozentischen Fehler des k:

$$\frac{100\,dk}{k} = \frac{54\cdot 36}{a}.$$

In der folgenden Zusammenstellung sind für die einzelnen Versuchsreihen die gefundenen Mittelwerte von k, die für das betreffende c' und w_m berechneten k, der Fehler des berechneten k in Prozenten des gefundenen ($f^0/_0$), sowie schließlich das Verhältnis (v) dieses Fehlers zu dem zulässigen prozentischen angegeben.

Tabelle	Nr.	$w_m.10^2$	c	$k.10^4$ gef.	$k.10^4$ ber.	$f^0/_0$	v
III	1	4·2	0·6158	247	250	—1·21	0·069
	2	3·7	0·2782	103·6	106·5	−2·80	0·127
	3	5·3	0·2758	102·9	101·1	+1·71	0·065
	4	3·4	0·1026	31·0	30·82	+0·65	0·022
IV	1	53·4	0·6075	108·4	106·8	+1·48	0·082
	2	51·1	0·2690	32·5	32·5	0	0
	3	51·0	0·1084	7·58	7·58	0	0
V	1	114·1	0·5970	42·9	46·4	—8·23	0·397
	2	115·9	0·2688	11·35	11·35	0	0
	3	112·7	0·1088	3·06	3·06	0	0
VI	1	163·2	0·5970	29·1	28·3	+3·37	0·162
	2	252·5	0·5987	14·5	14·39	+0·76	0·037

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende; die Hälfte des zulässigen Fehlers wird nirgends erreicht, entsprechend Fehlern von (a—x) von weniger als 0·1 cm^3.

[1] L. c.

Digitized by Google

Nach den in der analogen Untersuchung über die Benzoesäure[1] gegebenen Ausführungen konnten jedoch die Fehler der $(a-x)$ die Versuchsfehler dennoch bei jenen Versuchen übersteigen, deren k-Werte starke Schwankungen oder einen ausgeprägten Gang zeigten. Ich habe daher bei einigen derartigen Versuchen der Tabellen IV bis VI mit Hilfe der aus der Formel abgeleiteten k die $(a-x)$ zurückgerechnet. Die etwa hieher-gehörigen Versuche der Tabelle III werden aus dem gleichfalls bei der Benzoesäure besprochenen Grunde hier nicht berücksichtigt.

Versuch Tab. V, Nr. 1 ($k = 0\cdot00400$ bis $0\cdot00453$).

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
2·65	2·62	+0·03
2·09	2·01	+0·08
1·60	1·58	+0·02
1·35	1·22	+0·13
1·25	1·22	+0·03

Versuch Tab. V, Nr. 2 ($k = 0$ 00104 bis $0\cdot00137$).

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
1·96	2·01	—0·05
1·64	1·70	—0·06
1·54	1·57	—0·03
1·23	1·23	± 0
1·07	1·01	+0·06
0·99	1·01	—0·02

Versuch Tab. V, Nr. 3 ($k = 0\cdot000278$ bis $0\cdot000368$).

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
2·02	2·01	+0·01
1·89	1·88	+0·01
1·72	1·77	—0·05
1·58	1·57	+0·01
1·51	1·47	+0·04
1·43	1·47	—0·04

[1] L. c.

Digitized by Google

4. Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Durch eine der bei der Benzoesäure gegebenen völlig analoge Formel läßt sich der Verlauf jener Versuche, bei denen die Rechnung mit der »mittleren Wasserkonzentration« nicht mehr richtig wäre, darstellen. Hieher gehören die Versuche der Tabelle III. Von diesen habe ich so Nr. 1 zurückgerechnet, dessen k-Werte besonders starke Schwankungen zeigten.

Versuch Tab. III, Nr. 1 ($k = 0\cdot0238$ bis $0\cdot0292$).

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
3·00	3·04	—0·04
2·63	2·68	—0·05
1·30	1·28	+0·02
1·27	1·27	± 0
1·15	1·10	+0·05
1·13	1·09	+0·04
0·75	0·82	—0·07
0·79	0·76	+0·03

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, eine sehr befriedigende. Leider konnte, wie bemerkt, wegen der geringen Löslichkeit des Chlorhydrats der m-Amidosäure die Formel nicht an Versuchen mit größerer Amidosäurekonzentration geprüft werden.

Paraamidobenzoesäure.

1. Versuche mit »absolutem« Alkohol.

Tabelle VII.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6784$; $A = 0\cdot0608$; $C = 33\cdot43$; $a = 2\cdot99$;

$$d\frac{25\cdot05°}{4°} = 0\cdot78532;$$

$w_0 = 0\cdot022$; $w_m = 0\cdot042$.

Digitized by Google

t	$a-x$	k
0·15	3·02	—
15·0	1·27	0·02492
15·1	1·25	0·02512
17·6	1·07	0·02539
17·7	1·05	0·02571
23·0	0·79	0·02516

Mittelwert ... 0·02526

$\frac{k_m}{c}$ .... 0·0372

$\frac{k_m}{c'}$ .... 0·0409

Nr. 2.

$$c = 0{\cdot}6732; \quad A = 0{\cdot}0577; \quad C = 33{\cdot}97; \quad a = 2{\cdot}91_3;$$

$$d\frac{25°}{4°} = 0{\cdot}78536; \quad d\frac{25{\cdot}05°}{4°} = 0{\cdot}78527;$$

$$w_0 = 0{\cdot}017; \quad w_m = 0{\cdot}036.$$

t	$a-x$	k
0·4	2·83	—
4·25	2·23	0·02732
6·62	2·03	0·02370
21·70	0·84	0·02489
22·7	0·75	0·02596
25·5 } 25·55 }	0·67 } 0·67 }	0·02502

Mittelwert ... 0·02522

$\frac{k_m}{c}$ .... 0·0375

$\frac{k_m}{c'}$ .... 0·0410

Digitized by Google

Nr. 3.

$c = 0{\cdot}3232$; $A = 0{\cdot}0579$; $C = 15{\cdot}92$; $a = 2{\cdot}85$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0{\cdot}037$.

t	$a-x$	k
0·35	2·83	—
16·8	1·88	0·01078
21·3	1·69	0·01068
25·2	1·55	0·01054
42·35	1·01	0·01065
42·65	0·98	0·01088
	Mittelwert ...	0·01072
	$\frac{k_m}{c}$	0·0340
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0413

Nr. 4.

$c = 0{\cdot}3403$; $A = 0{\cdot}0603$; $C = 16{\cdot}73$; $a = 2{\cdot}97$;
$d\frac{25^\circ}{4^\circ} = 0{\cdot}78542$; $w_0 = 0{\cdot}031$; $w_m = 0{\cdot}050$.

t	$a-x$	k
0·2	3·01	—
5·4	2·55	0·0123
22·2	1·70	0·01093
29·35	1·44	0·01072
45·75	0·96	0·01073
70·4	0·53	0·01064
	Mittelwert ...	0·01077
	$\frac{k_m}{c}$	0·0317
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0385

Digitized by Google

Nr. 5.

$c = 0 \cdot 3360$; $A = 0 \cdot 0576$; $C = 16 \cdot 96$; $a = 2 \cdot 91$
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0 \cdot 032$.

t	$a-x$	k	k_1 [1]
0·45	2·94	—	—
22·7	1·63	0·01107	0·01151
25·6	1·54	0·01078	0·01116
47·0	0·88	0·01104	0·01125
47·1	0·88		
	Mittelwerte	0·01099	0·01134
	$\frac{k_m}{c}$	0·0327	0·0338
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0395	0·0407

Nr. 6.

$c = 0 \cdot 3386$; $A = 0 \cdot 0605$; $C = 17 \cdot 09$; $a = 3 \cdot 05$;
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0 \cdot 033$.

t	$a-x$	k
0·2	2·99	—
17·1	1·89	0·01212
22·6	1·61	0·01228
24·75	1·49	0·01258
41·80	0·96	0·01201
	Mittelwert ...	0·01226
	k_m	0·0362
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0441

[1] Von $t_1 = 0 \cdot 45$, $a-x_1 = 2 \cdot 94$ an gerechnet.

Digitized by Google

Nr. 7.

$c = 0 \cdot 3355$; $A = 0 \cdot 0918$; $C = 16 \cdot 94$; $a = 4 \cdot 63$;
Alkohol wie bei Nr. 2; $w_m = 0 \cdot 042$.

t	$a-x$	k
0·4	4·61	—
6·95	3·91	0·01061
22·6	2·67	0·01059
25·2	2·54	0·01036
47·0	1·54	0·01018
54·0	1·32	0·01006
	Mittelwert ...	0·01030
	$\frac{k_m}{c}$	0·0307
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0423

Nr. 8.

$c = 0 \cdot 1652$; $A = 0 \cdot 0610$; $C = 8 \cdot 14$; $a = 3 \cdot 01$;
Alkohol wie bei Nr. 1; $w_m = 0 \cdot 042$.

t	$a-x$	k
0·3	3·08	—
17·95	2·61	0·00342
41·7	2·14	0·00354
94·3	1·38	0·00358
94·4	1·34	0·00372
161·55	0·83	0·00346
209·5	0·58	0·00341
	Mittelwert ...	0 00354
	$\frac{k_m}{c}$	0·0214
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0340

Digitized by Google

Nr. 9.

$c = 0 \cdot 1666$; $A = 0 \cdot 0586$; $C = 8 \cdot 41$; $a = 2 \cdot 95_6$;

$d \frac{25°}{4°} = 0 \cdot 78559$; $w_0 = 0 \cdot 052$; $w_m = 0 \cdot 061$.

t	$a-x$	k
0·1	2·91	—
15·9	2·57	0·00382
42·35	2·07	0·00365
48·00	2·01	0·00349
65·4	1·74	0·00353
89·35	1·50	0·00330

Mittelwert ... 0·00347

$\frac{k_m}{c}$ .... 0·0208

$\frac{k_m}{c'}$ .... 0·0321

Obige Zahlen zeigen wieder, daß die *p*-Amidosäure im großen ganzen sich analog wie die Metasäure verhält, wie man leicht aus folgender Zusammenstellung erkennt, wenn man die Versuche mit w_m 0·032 bis 0·042 nach steigender »freier« HCl-Konzentration ordnet.

$w_m \cdot 10^3$	c	$\frac{k}{c} \cdot 10^4$	c'	$\frac{k}{c'} \cdot 10^4$
42	0·1652	214	0·1042	340
42	0·3355	307	0·2437	423
37	0·3232	340	0·2653	413
33	0 3386	362	0·2782	441
32	0·3360	327	0·2784	395
36	0·6732	375	0·6155	410
42	0·6784	372	0·6176	409

Für Werte von $c' = 0 \cdot 24$ bis $0 \cdot 62$ ist hier die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr der freien HCl-Konzentration proportional. Denn die diesbezüglichen Konstanten schwanken unregelmäßig um einen Mittelwert von 0·0415 und die Abweichungen der äußersten Werte (0·0395 und 0·0441) über-

Digitized by Google

steigen nicht die möglichen Versuchsfehler; doch ist es auch hier unzweifelhaft, daß für noch kleinere c' die Konstanten wieder zu klein ausfallen, wie die Versuche Nr. 8 und 9 beweisen.[1]

2. Versuche mit wasserhaltigem Alkohol.

Tabelle VIII.

$w_0 = 0 \cdot 564.$

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6691;$ $A = 0 \cdot 0585;$ $C = 33 \cdot 75;$ $a = 2 \cdot 95_4;$
$w_m = 0 \cdot 580.$

t	$a-x$	k
0·45	2·95	—
19·6	1·75	0·01157
21·1	1·68	0·01159
24·60	1·53	0·01159
24·67	1·55	0·01135
43·00	1·06	0·01034
66·3	0·55	0·01100
	Mittelwert ...	0·01124
	$\frac{k_m}{c}$	0·0168
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0185

[1] Auch hier ist wieder bei gleicher HCl- und Amidosäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit kaum merklich:

Nr. 10.

$c = 0 \cdot 05183;$ $A = 0 \cdot 05268;$ $C = 3 \cdot 37;$ $a = 3 \cdot 43;$ $w_0 = 0 \cdot 04.$

t	$a-x$	k
0·2	3·42	—
96·0	3·38	0·000057
169·2	3·29	0·000107
619·5	2·94	0·000108
743·0	2·98	0·000082
	Arithm. Mittel....	0·000089
	$\frac{k_m}{c}$	0·00172

Digitized by Google

Nr. 2.

$c = 0\cdot3352$; $A = 0\cdot0586$; $C = 16\cdot90$; $a = 2\cdot95_5$;
$w_m = 0\cdot575$.

t	$a-x$	k	k_1 [1]
0·1	2·90	—	—
19·4	2·55	0·00330	0·00288
43·55	2·17	0·00308	0·00289
66·4	1·82	0·00317	0·00305
90·6	1·65	0·00280	0·00270
	Mittelwerte....	0·00300	0·00286
	$\frac{k_m}{c}$	0·00895	0·00864
	$\frac{k_m}{c'}$	0·01084	0·01035

Nr. 3.

$c = 0\cdot1666$; $A = 0\ 0586$; $C = 8\cdot41$; $a = 2\cdot95_6$;
$w_m = 0\cdot579$.

t	$a-x$	k
0·4	2·93	—
42·6	2·71	0·000885
114·8	2·37	0·000836
262·6	1·80	0·000820
328·0	1·69	0·000740
450·7	1·40	0·000720
617·7	1·07	0·000714
	Arithm. Mittel...	0·000786
	$\frac{k_m}{c}$	0·00472
	$\frac{k_m}{c'}$	0·00728

[1] Von $t_1 = 0\cdot1$ gerechnet.

Digitized by Google

Tabelle IX.

$w_0 = 1 \cdot 320.$

Nr. 1.

$c = 0 \cdot 6682$; $A = 0 \cdot 0580$; $C = 33 \cdot 71$; $a = 2 \cdot 93$;
$w_m = 1 \cdot 335.$

t	$a - x$	k
0·2	2·89	—
24·7	2·23	0·00479
29·6	2·09	0·00495
48·5	1·74	0·00466
55·1	1·62	0·00466
71·7	1·39	0·00451
120·5	0·89	0·00429
	Mittelwert . . .	0·00456
	$\frac{k_m}{c}$	0·00682
	$\frac{k_m}{c^J}$	0·00747

Nr. 2.

$c = 0 \cdot 3342$; $A = 0 \cdot 0580$; $C = 16 \cdot 86$; $a = 2 \cdot 93$;
$w_m = 1 \cdot 335.$

t	$a - x$	k
0·15	2·92	—
47·8	2·59	0·001122
96·3	2·28	0·001132
243·5	1·67	0·001003
309·7	1·35	0·001086
432·1	1·05	0·001032
	Mittelwert . . .	0·001050
	$\frac{k_m}{c}$	0·00314
	$\frac{k_m}{c^J}$	0·00380

Digitized by Google

Nr. 3.

$c = 0 \cdot 1661$; $A = 0 \cdot 0580$; $C = 8 \cdot 38$; $a = 2 \cdot 93$;

$w_m = 1 \cdot 326$.

t	$a-x$	k
0·2	2·97	—
144·0	2·69	0·000255
243·4	2·50	0·000282
432·2	2·23	0·000274
598·9	2·09	0·000245
767·6	1·86	0·000257
	Arithm. Mittel . . .	0·000263
	$\frac{k_m}{c}$	0·00162
	$\frac{k_m}{c'}$	0·00243

Tabelle X.

$c = 0 \cdot 6690$; $A = 0 \cdot 0606$; $C = 32 \cdot 96$; $a = 2 \cdot 98_6$.

Nr. 1.

$w_0 = 0 \cdot 518$; $w_m = 0 \cdot 535$.

t	$a-x$	k
0·2	2·88	—
19·60	1·64	0·01328
19·70	1·62	0·01348
23·60	1·44	0·01342
23·70	1·44	0·01336
27·05	1·28	0·01360
27·15	1·28	0·01355
48·3	0·84	0·01142
	Mittelwert . . .	0·01302
	$\frac{k_m}{c}$	0·0195
	$\frac{k_m}{c'}$	0·0214

Digitized by Google

Nr. 2.

$w_0 = 0 \cdot 999; \quad w_m = 1 \cdot 014.$

t	$a-x$	k
0·15	2·94	—
21·25	2·26	0·00569
27·35	2·07	0·00582
46·30	1·54	0·00621
46·50	1·52	0·00629
49·5	1·49	0·00610
92·9	0·88	0·00571
	Mittelwert....	0·00599
	$\frac{k_m}{c}$	0·00895
	$\frac{k_m}{c'}$	0·00985

Nr. 3.

$w_0 = 1 \cdot 474; \quad w_m = 1 \cdot 488.$

t	$a-x$	k
0·15	2·94	—
26·45	2·34	0·00400
26·55	2·34	0·00399
47·0	1·94	0·00399
47·1	1·89	0·00422
50·1	1·84	0·00420
93·45	1·34	0·00373
141·4	0·92	0·00362
	Mittelwert...	0·00391
	$\frac{k_m}{c}$	0·00585
	$\frac{k_m}{c'}$	0·00643

Digitized by Google

Nr. 4.

$w_0 = 2\cdot361; \quad w_m = 2\cdot375.$

t	$a-x$	k
0·2	2·86	—
23·9	2·74	0·00157
44·3	2·49	0·00178
90·7	2·06	0·00178
138·8	1·74	0·00169
138·9	1·69	0·00178
188·7	1·45	0·00166
258·3	1·16	0·00159
	Mittelwert...	0·001688
	$\frac{k_m}{c}$........	0·00252
	$\frac{k_m}{c'}$........	0·00277

Die Zahlen zeigen wieder ein rascheres Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten sowohl als die gesamte als auch als die freie HCl-Konzentration:

$w_m = 0\cdot575$ bis $0\cdot580$.

c	$\frac{k}{c}\cdot10^4$	c'	$\frac{k}{c'}\cdot10^4$
0·1666	47·2	0·1080	72·8
0·3352	89·5	0·2766	108·4
0·6691	168	0·6106	185

$w_m = 1\cdot326$ bis $1\cdot335$

c	$\frac{k}{c}\cdot10^4$	c'	$\frac{k}{c'}\cdot10^4$
0·1661	16·2	0·1080	24·3
0·3342	31·4	0·2762	38·0
0·6682	68·2	0·6102	74·7

Digitized by Google

3. Die Verseifung des Paraamidobenzoesäureäthylesters durch alkoholische Salzsäure.

Um die Frage entscheiden zu können, ob das bei manchen Versuchen trotz größerer Wasserkonzentration auftretende Abfallen der Konstanten durch Verseifung des entstandenen Esters zu erklären sei, wurden je ein Verseifungsversuch in wasserarmer und in wasserreicher weingeistiger Lösung angestellt. Das Ergebnis war folgendes:

Tabelle XI.

Nr. 1.

$c = 0\cdot6728$; E[1] $= 0\cdot0921$; $C = 33\cdot08$; e[1] $= 4\cdot53$; $w_0 = 0\cdot036$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	C[2] ber.
0·4	33·02	33·12	33·08
286	32·40	32·46	32·58
402	32·06	32·27	32·39

Nr. 2.

$c = 0\cdot6728$; E[1] $= 0\cdot0891$; $C = 33\cdot08$; e[1] $= 4\cdot38$; $w_0 = 2\cdot0187$.

t	C nach der Acid-Bestimmung	C nach der Cl-Bestimmung	$e-x$	k'[3]
0·27	33·08	—	—	—
15·65	—	32·97	—	—
286	33·28	33·1	4·18	0·000071
402	33·23	—	4·23	0·000038

[1] E = Konzentration des Esters in Molen pro Liter; e in Kubikzentimeter äquiv. zirka $^1/_{10}$-norm. $Ba(OH)_2$ für 5 cm^3 Mischung.

[2] Nach der Gleichung $d = 10^{-6}(C-e)t$, wenn C ber. $= C - \frac{d}{2}$; vergl. p. 801.

[3] $k' = \frac{1}{t}\log\frac{e}{e-x}$; also Wasserkonzentration konstant angenommen.

Digitized by Google

Das Verhalten ist ganz analog wie bei dem *m*- und *p*-Nitrobenzoesäureester sowie bei dem Benzoesäureester selbst; ich kann daher auf das dort Gesagte verweisen. Jedenfalls kann die Verseifungsgeschwindigkeit neben der Veresterungsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Die Konstante der letzteren beträgt nach der gleich mitzuteilenden Formel für das $(c-E)$ und das w_0 von Versuch Nr. 2 0·00271; demnach haben wir im Gleichgewicht

$$\frac{\text{Konzentration des Esters}}{\text{Konzentration der Amidosäure}} = \frac{0\cdot00271}{0\cdot000055} = 49,$$

also 98% Ester und 2% Amidosäure.

4. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Wassergehalt und von der HCl-Konzentration.

In ganz analoger Weise wie bei der Metasäure gelangt man zunächst zu den drei Gleichungen:

$$\text{Für } c' = 0\cdot1080\ldots \frac{1}{k} = 218\cdot1+1138w+1182w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0\cdot2761\ldots \frac{1}{k} = 77\cdot74+287\cdot4w+275\cdot8w^2.$$

$$\text{Für } c' = 0\cdot6102\ldots \frac{1}{k} = 38\cdot50+34\cdot90w^2+80\cdot27w^2.$$

Und daraus erhält man die Konstanten der allgemeinen Formel:

$$\frac{1}{k} = 10\cdot10+\frac{16\cdot27}{c'}+\frac{0\cdot6692}{c'^2}+$$

$$+\left(-155\cdot5+\frac{111\cdot13}{c'}+\frac{3\cdot077}{c'^2}\right)w+$$

$$+\left(-33\cdot05+\frac{55\cdot80}{c'}+\frac{8\cdot136}{c'^2}\right)w^2.$$

Sie gilt für Wassergehalte zwischen $w = 0\cdot02$ und $1\cdot34$, sowie für »freie« HCl-Konzentrationen zwischen $c' = 0\cdot1$ und

Digitized by Google

0·6, ferner für $c' = 0·6$ auch noch bis $w = 2·4$. Die Amidosäure war dabei zirka 0·06-normal. Für zirka $^1/_3$ normale HCl und absoluten Alkohol ist die Formel auch noch bis zu 0·09-normaler Amidosäurekonzentration geprüft. Die Wahl größerer Amidosäurekonzentrationen ist auch hier wegen der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats ausgeschlossen.

Die Prüfung obiger Formel in der unten folgenden Zusammenstellung geschah in gleicher Weise wie bei der Metasäure. Es ist auch die Bedeutung der Buchstaben die gleiche wie dort.

Tabelle	Nr.	$w_m . 10^2$	c	$k . 10^4$ gef.	$k . 10^4$ ber.	$f^0/_0$	v
VII	1	4·2	0·6176	252·6	251·9	+0·28	0·015
	2	3·6	0·6155	252·2	252·6	—0·15	0·009
	3	3·7	0·2653	107·2	107·9	—0·65	0·034
	4	5·0	0·2800	107·7	109·4	—1·58	0·086
	5	3·2	0·2784	{109·9	115·6	—5·19	0·277
				113·4}		—1·94	0·104
	6	3·3	0·2782	122·6	115·4	+5·87	0·330
	7	4·2	0·2437	103·0	96·5	+6·31	0·538
	8	4·2	0·1042	35·4	35·5	—0·28	0·014
	9	6·1	0·1080	34·7	34·3	+1·13	0·060
VIII	1	58·0	0·6106	112·4	116·6	—3·74	0·208
	2	57·5	0·2766	30·0	30·0	± 0	0
	3	57·9	0·1080	7·86	7·86	± 0	0
IX	1	133·5	0·6102	45·6	43·8	+3·91	0·210
	2	133·5	0·2761	10·50	10·50	± 0	0
	3	132·6	0·1081	2·63	2·63	± 0	0
X	1	53·5	0·6084 (für 1–4)	130·2	123·3	+5·30	0·291
	2	101·4		59·9	63·37	—5·79	0·318
	3	148·8		39·1	36·86	+5·73	0·315
	4	237·5		16·88	17·22	—2·01	0·111

Die Übereinstimmung ist eine befriedigende. Die Fehler der k bleiben immer unter dem zulässigen und überschreiten die Hälfte des letzteren — entsprechend Fehlern von $(a—x)$

Digitized by Google

über $0 \cdot 1\,cm^3$ — nur einmal ganz unbedeutend bei Tab. VII, Nr. 7. Da aber schlechte Übereinstimmung, wie bemerkt, immerhin noch möglich ist, wenn die k-Werte innerhalb der Versuchsreihen stark schwanken oder einen ausgeprägten Gang zeigen, habe ich einige derartige Versuche der Tabellen VIII bis X berechnet. Die Versuche der Tabelle VII bleiben hier aus dem bereits bei der Benzoesäure[1] erörterten Grund ausgenommen.

Versuch Tab. VIII, Nr. 2.

$k = 0 \cdot 00330$ bis $0 \cdot 00280$ ($0 \cdot 00305$ bis $0 \cdot 00270$).

$(a-x)$ gef.	$(a-x)$ ber. von $t_1 = 0$	Differenz	$(a-x)$ ber. von $t_1 = 0 \cdot 1$	Differenz
2·90	2·95	—0·05	—	—
2·55	2·58	—0 03	2·54	+0·01
2·17	2·19	—0·02	2·15	+0·02
1·82	1·87	—0·05	1·83	—0·01
1·65	1·58	+0·07	1·55	+0·10

Versuch Tab. VIII, Nr. 3. $k = 0 \cdot 000885$ bis $0 \cdot 000714$.

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
2·93	2·95	—0·02
2·71	2·79	—0·08
2·37	2·38	—0·01
1·80	1·83	—0·03
1·69	1·63	+0·06
1·40	1·31	+0·09
1·07	0·97	+0·10

Versuch Tab. X, Nr. 3. $k = 0 \cdot 00422$ bis $0 \cdot 00362$.

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
2·94	2·99	—0·05
2·34	2·38	—0·04

[1] L. c.

Digitized by Google

$(a-x)$ gefunden	berechnet	Differenz
1·94	2·00	—0·06
1·89	2·00	—0·11
1·84	1·95	—0·11
1·34	1·35	—0·01
0·92	0·90	+0·02

Auch hier ist die Übereinstimmung eine durchwegs befriedigende. Sämtliche Abweichungen bleiben weit unter der als zulässig erklärten von 0·2 (größte Abweichung 0·11).

Einfluß des bei der Reaktion gebildeten Wassers.

Der Verlauf jener Versuche, bei denen die Rechnung mit der sogenannten »mittleren« Wasserkonzentration nur angenähert richtig wäre, läßt sich auch hier wieder durch eine ganz analoge Formel wie bei der Benzoesäure darstellen, auf die ich daher verweise.

Danach habe ich von den Versuchen der Tabelle VII Nr. 7 berechnet, wo das Verhältnis zwischen dem Fehler des aus der Formel berechneten k und dem zulässigen Fehler am ungünstigsten ist, sowie Nr. 9, bei dem die Einzelwerte der Konstante besonders stark schwanken.

Versuch Tab. VII, Nr. 7.

$(a-x)$ gefunden	berechnet	Differenz
4·61	4·59	+0·02
3·91	2·93	—0·02
2·67	2·78	—0·11
2·54	2·63	—0·09
1·54	1·68	—0·14
1·32	1·47	—0·15

Digitized by Google

Versuch Tab. VII, Nr. 9.
$k = 0 \cdot 00382$ bis $0 \cdot 00330$.

$(a-x)$ gefunden	$(a-x)$ berechnet	Differenz
2·91	2·95	—0·04
2·57	2·59	—0·02
2·07	2·09	—0·02
2·01	2·00	+0·01
1·74	1·75	—0·01
1·50	1·46	+0·04

Die Übereinstimmung ist auch hier eine befriedigende.

Vergleich der Amidobenzoesäuren mit den Nitrobenzoesäuren und der Benzoesäure.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der Konstanten der Veresterungsgeschwindigkeit der Benzoesäure, der Nitro- und der Amidobenzoesäuren durch alkoholischen Chlorwasserstoff für verschiedene H_2O- und HCl-Konzentrationen, wie ich dies in meiner Untersuchung über die Nitrobenzoesäuren für die letzteren und die Benzoesäure selbst bereits getan habe.

In den nachstehenden Tabellen XII, XIII, XIV und XV ist die Amidobenzoesäurekonzentration 0·055-normal angenommen, woraus sich die für c' angegebenen Werte erklären.

Bei der Betrachtung dieser folgenden Zusammenstellung fällt zunächst auf, daß die Amidogruppe in Orthostellung weit stärker verzögernd wirkt als die Nitrogruppe — je nach der HCl-Konzentration und je nachdem, ob man den gesamten Chlorwasserstoff oder nur den Überschuß über die Anthranilsäure rechnet, drei- bis zehnmal so stark — während sie in Meta- und Parastellung ungefähr ebenso, wenn man nur die »freie« HCl in Betracht zieht, sogar beträchtlich weniger verzögernd wirkt als die Nitrogruppe. Für die *p*-Amidosäure werden für $c' = 0 \cdot 6667$ bei $w = 0 \cdot 72$ und $w = 1 \cdot 33$ sogar größere Werte als für die Benzoesäure erhalten, doch kommt diesen Zahlen kein allzu großes Gewicht zu, da sie extrapoliert sind.

Digitized by Google

Im übrigen gelten angenähert die gleichen Regelmäßigkeiten, wie sie für die Nitrobenzoesäuren und die Benzoesäure bereits dargelegt wurden,[1] auch hier, zum Teil allerdings nur für die auf $^1/_6$-, $^1/_3$-, $^2/_3$-normale freie HCl-Konzentration (die Zahlen in Klammern) bezogenen Werte:

1. Für gleiche HCl-Konzentrationen verändert ein bestimmter Wasserzusatz die Konstanten der Benzoesäure, der *m*- und *p*-Nitro- und der *m*- und *p*-Amidobenzoesäuren in angenähert gleichem Verhältnisse. Die fünf Werte der *k* für $w = 0 \cdot 052$ gleich $1 \cdot 000$ gesetzt, erhält man:

Für $c = 0 \cdot 1667$, $c' = 0 \cdot 1117$ $(0 \cdot 1667)$

bei $w = 0 \cdot 72$....	0·164;	
	0·169;	
	0·178;	
	0·178	(0·209);
	0·162	(0·187);
Mittel...	0·170	(0·181);
bei $w = 1 \cdot 333$...	0·072;	
	0·078;	
	0·066;	
	0·082	(0·093);
	0·061	(0·081);
Mittel...	0·072	(0·078).

Für $c = 0 \cdot 3333$, $c' = 0 \cdot 2783$ $(0 \cdot 3333)$

bei $w = 0 \cdot 72$ ...	0·210;	
	0·236;	
	0·234;	
	0·230	(0·241);
	0·276	(0·151);
Mittel...	0·237	(0·214);
bei $w = 1 \cdot 333$...	0·088;	
	0·104;	
	0·091;	
	0·094	(0·101);
	0·099	(0·102);
Mittel...	0·095	(0·097).

[1] L. c.

Digitized by Google

I. Einfluß der Wasser-

Tabelle

$c = 0 \cdot 1667$; für *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $c' = 0 \cdot 1116$;

$w_m\,10^3$	Benzoesäure		Nitrobenzoesäuren						Amidobenzoesäuren	
			o-		*m*-		*p*-		*o*-	
	$k.10^4$	Verh.	$k.10^4$	Verh.	$k.10^4$	Verh.	$k.10^4$	Verh.	$k.10^4$	Verh.
52	88·2	1·000	4·72	—	50·24	1·000	61·27	1·000	za. 0·5	—
Verh.	1·000	:	0·050	:	0·570	:	0·695	:	0·006	
720	14·42	0·164	—	—	8·50	0·169	10·91	0·178	—	—
Verh.	1·000	:			0·590	:	0·757	:		
1333	6·32	0·072	—	—	3·92	0·078	4·05	0·066	—	—
Verh.	1·000	:			0·620	:	0·641	:		

Tabelle

$c = 0 \cdot 3333$; für *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $c' = 0 \cdot 2783$;

$w_m\,10^3$	Benzoesäure $k.10^4$	Verh.	*o*- $k.10^4$	Verh.	*m*- $k.10^4$	Verh.	*p*- $k.10^4$	Verh.	Amido *o*- $k.10^4$	Verh.
52	188·1	1·000	9·43	—	105·1	1·000	126·7	1·000	za. 1·8	—
Verh.	1·000	:	0·050	:	0·559	:	0·673	:	0·009	—
720	39·5	0·210	—	—	24·82	0·236	29·62	0·234	—	—
Verh.	1·000	:			0·628	:	0·750	:		
1333	16·57	0·088	—	—	10·94	0·104	11·49	0·091	—	—
Verh.	1·000	:			0·660	:	0·693	:	—	—

Tabelle

$c = 0 \cdot 6667$; für *o*-, *m*- und *p*-Amidobenzoesäure $c' = 0 \cdot 6117$;

$w_m\,10^3$	Benzoesäure $k.10^4$	Verh.	*o*- $k.10^4$	Verh.	*m*- $k.10^4$	Verh.	*p*- $k.10^4$	Verh.	Amido *o*- $k.10^4$	Verh.
52	352·9	1·000	18·86	—	189·8	1·000	258·1	1·000	za. 6	—
Verh.	1·000	:	0·054	:	0·538	:	0·731	:	0·02	—
720	111·8	0·317	—	—	79·0	0·416	89·12	0·345	—	—
Verh.	1·000	:			0·707	:	0·797	:	—	—
1333	52·83	0·150	—	—	37·52	0·198	39·90	0·145	—	—
Verh.	1·000	:			0·710	:	0·757	:		

Digitized by Google

konzentration.

Nr. XII.

die Zahlen in Klammern beziehen sich auf $c' = 0 \cdot 1667$.

Amidobenzoesäuren									
o-		m-				p-			
($k.10^4$)	(Verh.)	$k.10^4$	Verh.	($k.10^4$)	(Verh.)	$k.10^4$	Verh.	($k.10^4$)	(Verh.)
(za. 0·8)	—	31·13	1·000	(53·94)	(1·000)	45·3	1·000	(60·4)	(1 000)
(0·009)	—	0·353	:	(0·612)	:	0·514	:	(0·684)	:
—	—	5·53	0·178	(11·28)	(0·209)	6·56	0·162	(11·26)	(0·187)
		0·384	:	(0·782)	:	0·455	:	(0·781)	:
—	—	2·56	0·082	(5·02)	(0·093)	2·77	0·061	(4·95)	(0·081)
		0·405		(0·794)	:	0·440	:	(0·784)	

Nr. XIII.

die Zahlen in Klammern beziehen sich auf $c' = 0 \cdot 3333$.

(za. 2·2)	—	102·5	1·000	(126·6)	(1·000)	107·9	1·000	(131·4)	(1·000)
(0·012)	—	0·545	:	(0·673)	:	0·574	:	(0·698)	—
—	—	23·54	0·230	(30·53)	(0·241)	29·79	0·276	(31·10)	(0·151)
		0·596	:	(0·773)	:	0·754	:	(0·787)	—
—	—	9·65	0·094	(12·78)	(0·101)	10·64	0·099	(14·13)	(0·102)
		0·582	:	(0·771)	:	0·642	:	(0·853)	—

Nr. XIV.

die Zahlen in Klammern beziehen sich auf $c' = 0 \cdot 6667$.

(za. 6·5)	—	254·6	1·000	(265·8)	(1·000)	247·1	1·000	269·3	(1·000)
(0·02)	—	0·721	:	(0·753)	:	0·700	:	(0·763)	—
—	—	92·66	0·364	98·5	(0·370)	95·74	0·397	118·0	(0·438)
		0·828	:	(0·881)	:	0·857	:	(1·055)	—
—	—	43·38	0·170	52·6	(0·198)	44·26	0·179	54·8	(0·203)
		0·821	:	(0·995)	:	0·838	:	(1·036)	—

Digitized by Google

II. Einfluß der HCl-

Tabelle

Bei der *m*- und *p*-Amidobenzoesäure beziehen sich die nicht eingeklammerten

$c' = 0\cdot1667$,

w_m	c	Benzoesäure		Nitrobenzoesäuren			
				m-		*p*-	
		$k.10^4$	Verh.	$k.10^4$	Verh.	$k.10^4$	Verh.
0·72	0·1667	14·42	1·00	8·50	1·00	10·91	1·00
	Verh.	1·000	:	0·590	:	0·757	:
	0·3333	39·50	2·74	24·82	2·92	29·62	2·71
	Verh.	1·000	:	0·628	:	0·750	:
	0·6667	111·8	7·75	79·0	9·29	89·12	8·17
	Verh.	1·000	:	0·707	:	0·797	:
1·333	0·1667	6·32	1·00	3·92	1·00	4·05	1·00
	Verh.	1·000	:	0·620	:	0·641	:
	0·3333	16·57	2·62	10·94	2·80	11·49	2·84
	Verh.	1·000	:	0·660	:	0·693	:
	0·6667	52·83	8·36	37·52	9·59	39·90	9·85
	Verh.	1·000	:	0·710	:	0·757	:

Digitized by Google

Konzentration.

Nr. XV.

Zahlen auf $c' = 0 \cdot 1116,\ 0 \cdot 2783,\ 0 \cdot 6117$; die Zahlen in Klammern auf $0 \cdot 3333,\ 0 \cdot 6667$.

Amidobenzoesäuren							
m-				p-			
$k.10^4$	Verh.	($k.10^4$)	(Verh.)	$k.10^4$	Verh.	($k.10^4$)	(Verh.)
5·53	1·00	(11·28)	(1·00)	6·56	1·00	(11·26)	(1·00)
0·384	:	(0·782)	:	0·455	:	(0·781)	—
23·54	4·26	(30·53)	(2·71)	29·79	4·54	(31·10)	(2·76)
0·596	:	(0·773)	:	0·754	:	(0·777)	—
92·66	16·74	(98·5)	(8·73)	95·74	14·60	(118·0)	(10·47)
0·828	:	(0·881)	:	0·857	:	(1·055)	—
2·56	1·00	(5·02)	(1·00)	2·78	1·00	(4·95)	(1·00)
0·405	:	(0·794)	:	0·440	:	(0·784)	—
9·65	3·78	(12·78)	(2·55)	10·64	3·83	(14·13)	(2·85)
0·582	:	(0·771)		0·640	:	(0·853)	—
43·38	16·98	(52·6)	(10·48)	44·26	15·90	54·8	(11·05)
0·821	:	(0·995)		0·838	:	(1·036)	—

Digitized by Google

Für $c = 0 \cdot 6667$, $c' = 0 \cdot 6117$ $(0 \cdot 6667)$

bei $w = 0 \cdot 72$....	0·317;	
	0·416;	
	0·345;	
	0·364	(0·370);
	0·397	(0·438);
Mittel...	0·359	(0·369);
bei $w = 1 \cdot 333$...	0·150;	
	0·198;	
	0·154;	
	0·170	(0·198);
	0·179	(0·203);
Mittel...	0·170	(0·180).

2. Bei gleicher Wasserkonzentration verändert Erhöhung der HCl-Konzentration die Konstanten der Benzoesäure, der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäuren und die auf die betreffende freie HCl-Konzentration bezogenen Konstanten der *m*- und *p*-Amidobenzoesäuren in ungefähr gleichem Verhältnisse, während die auf die gleiche Gesamt-HCl-Konzentration bezogenen Werte der beiden letztgenannten Säuren stark abweichen.

Setzt man die jeweiligen Konstanten für $c = 0 \cdot 1667$, $c' = 0 \cdot 1117$ $(0 \cdot 1667)$ gleich $1 \cdot 00$, so erhält man:

Für $w = 0 \cdot 72$

bei $c = 0 \cdot 3333$, $c' = 0 \cdot 2783$ $(0 \cdot 3333)$...	2·74;	
	2·72;	
	2·91;	
	4·26	(2·71);
	4·54	(2·76);
Mittel...		(2·76);
bei $c = 0 \cdot 6667$, $c' = 0 \cdot 6117$ $(0 \cdot 6667)$...	7·75;	
	9·29;	
	8·17;	
	16·74	(8·73);
	14·60	(10·47);
Mittel ..		(8·88).

Digitized by Google

Für $w = 1 \cdot 333$

bei $c = 0 \cdot 3333$, $c' = 0 \cdot 2783$ $(0 \cdot 3333)$...	2·62;	
	2·80;	
	2·84;	
	3·78	(2·55);
	3·83	(2·85);
Mittel...		(2·73);
bei $c = 0 \cdot 6667$, $c' = 0 \cdot 6117$ $(0 \cdot 6667)$...	8·36;	
	9·59;	
	9·85;	
	16·98	(10·48);
	15·90	(11·05);
Mittel...		(9·86).

3. Das Verhältnis zwischen den Konstanten für $^1/_6$-, $^1/_3$-, $^2/_3$-normale HCl (für die Amidosäuren »freie« HCl) ist bei $w = 0 \cdot 72$ und $w = 1 \cdot 333$ ungefähr das gleiche:

Verhältnis im Mittel für $w = 0 \cdot 72$....	1 : 2·76 : 8·88
Verhältnis im Mittel für $w = 1 \cdot 333$...	1 : 2·73 : 9·86
Mittel obiger Verhältnisse...	1 : 2·75 : 9·37

Im allgemeinen zeigen also die Amidobenzoesäuren ein ähnliches Verhalten wie die Nitrobenzoesäuren und die Benzoesäure selbst, besonders wenn man bei den Amidobenzoesäuren die auf »freie« HCl-Konzentration bezogenen Werte vergleicht.

Alle oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten gelten übrigens, wie bereits bemerkt, nur angenähert, da die Abweichungen wohl in der Regel die möglichen Versuchs-, beziehungsweise Formelfehler übersteigen.

Zusammenfassung.

Es werden die Veresterungsgeschwindigkeiten der Ortho-, Meta- und Paraamidobenzoesäuren in wasserarmem Alkohol gemessen und gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit

Digitized by Google

bereits bei dieser geringen Wasserkonzentration rascher zunimmt als die gesamte HCl-Konzentration und wahrscheinlich auch als der Überschuß der HCl- über die Amidosäuremenge.

Dies tritt namentlich bei der Ortho-, weniger bei der Meta- und Parasäure hervor. Bei den beiden letzteren ist für wasserarmen Alkohol zwischen $^1/_3$- und $^2/_3$-normaler HCl-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert dem Überschuß der Salzsäure über die Amidosäure, beziehungsweise deren Ester proportional.

Es wird die Veresterungsgeschwindigkeit der *m*- und der *p*-Amidobenzoesäure auch in wasserreicherem Alkohol gemessen und die Abhängigkeit der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wassergehalte des verwendeten Alkohols und der Konzentration des Chlorwasserstoffüberschusses für diese beiden Amidosäuren durch Formeln dargestellt.

Es wird gezeigt, daß die Verseifung des Ortho- und des Paraamidobenzoesäureäthylesters so langsam verläuft, daß diese Reaktion neben der Veresterung nicht in Betracht kommt.

Es wird das Verhalten der Amidobenzoesäuren mit dem der Nitrobenzoesäuren und der Benzoesäure selbst verglichen, wobei sich bestimmte Analogien ergeben, namentlich wenn man bei den Amidobenzoesäuren nur den Überschuß der Salzsäure über die letzteren in Betracht zieht.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. R. Wegscheider, der mich zu dieser Arbeit veranlaßte, für sein Interesse an ihrem Fortschritte sowie für seine Ratschläge auch hier bestens zu danken.

Digitized by Google

Über Nitroderivate des β-Naphtochinolins

von

Ing. **Hans Hepner.**

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Vor einiger Zeit hat im hiesigen Institute Herr R. Haid[1] eine Untersuchung über Nitroderivate des α-Naphtochinolins durchgeführt, welche u. a. ergeben hat, daß bei der Nitrierung der genannten Base die Nitrogruppen in den vom N entfernteren Benzolring eintreten.

Ich habe ähnliche Versuche mit dem β-Naphtochinolin ausgeführt.

β-Naphtochinolin ist schon von Claus und Besseler[2] mit einem Gemisch rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure nitriert und ist dabei ein Mononitro-β-Naphtochinolin mit $F = 165°$ C. erhalten worden.

Dieses gab bei der Oxydation mittels Chromsäure eine Pyridindicarbonsäure, womit nachgewiesen ist, daß sich die Nitrogruppe nicht im Pyridinring, sondern in einem der Benzolringe befindet. Das aus dem Mononitrokörper mit Hilfe von Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure erhaltene Amido-β-Naphtochinolin ließ sich diazotieren und in die entsprechende Oxyverbindung überführen.

Schließlich sind noch als Nitroderivate des β-Naphtochinolins zu erwähnen, die von Seitz[3] erhaltenen drei isomeren

---

1 Monatshefte für Chemie, *27*, 315 (1906).

2 J. pr. *57* [2], 63.

3 Berl. Ber., *22*, 256.

Digitized by Google

Dinitro-β-Naphtochinaldine und ein Tetranitro-β-Naphtochinaldin.

Vorliegende Abhandlung bezieht sich auf die Darstellung von Nitrokörpern des β-Naphtochinolins und die Weiterverarbeitung eines Dinitro-β-Naphtochinolins, welches in Anlehnung an die von Claus und Kramer[1] durchgeführte Nitrierung des Chinolins verhältnismäßig leicht erhalten werden konnte.

Versuche, das von Claus und Besseler[2] gewonnene Mononitro-β-Naphtochinolin mit $F = 165°$ C. nach ihrer Angabe in größerer Menge darzustellen, stießen auf Schwierigkeit, indem einerseits bei der Nitrierung von kleineren Mengen β-Naphtochinolins (10 *g*) die Ausbeute an Mononitrokörper mit $F = 173°$ C. eine ziemlich geringe war, andrerseits bei Verwendung größerer Mengen der Base stets auch höher schmelzende Nitroprodukte erhalten wurden.

Da Claus und Besseler bei der direkten Oxydation ihres Mononitro-β-Naphtochinolins eine Pyridindicarbonsäure erhalten hatten, so wurde, um die Aufspaltung eventuell in eine andere Richtung zu lenken, der neugewonnene Dinitrokörper zunächst in das entsprechende Amin überführt und dieses dann oxydiert. Als Oxydationsprodukt wurde eine Säure erhalten, die nach Zusammensetzung und sonstigem Verhalten eine Chinolindicarbonsäure und infolge ihrer Entstehung die 5, 6-Chinolindicarbonsäure sein muß:

```
              CH    N
            / 8 \ C / 1 \
       HC  7     |       2  CH
        C  6     |       3  CH
       /    \ 5 / C \ 4 /
   CO2H      C         CH
             |
            CO2H
```

Infolge dieser Tatsache ist weiter sichergestellt, daß die beiden Nitrogruppen, beziehungsweise Amidogruppen im

[1] Berl. Ber., *18*, 1243.

[2] J. pr., *57* [2], 63.

Digitized by Google

äußeren Benzolkern des β-Naphtochinolins enthalten sein müssen. Die Nitrierung erfolgt also in demselben Benzolkern, wie beim α-Naphtochinolin nach der zitierten Untersuchung von Haid. Aus nachstehender Formel

ergeben sich dann noch sechs mögliche isomere Dinitroverbindungen, nämlich mit den Stellungen der Nitrogruppen in 5,6; 6,7; 7,8; 5,7; 6,8 und 5,8.

Für die weitere Ermittlung der Stellung wären zunächst zwei Wege gegeben. Ich setze diese Möglichkeiten auseinander, da ich beabsichtige, die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Auf dem einen müßte man trachten, durch Aufspaltung des Chinolinkernes zu einer disubstituierten Phtalsäure zu gelangen und der zweite bestände in der Synthese von einem disubstituierten β-Naphtochinolin, in welchem die Stellungen der beiden Substituenten bekannt sein und jenen der beiden Amidogruppen im äußeren Benzolring des bereits erhaltenen Diamido-β-Naphtochinolins mit $F = 249°$ C. entsprechen müßten.

I.

In Verfolgung des ersten Weges wären jetzt, da ermittelt ist, daß die beiden Nitro-, beziehungsweise Amidogruppen im äußeren Benzolring sich befinden, nachstehende Versuche angezeigt:

a) Direkte Oxydation des Dinitro-β-Naphtochinolins.

Bei entsprechender Wahl des Oxydationsmittels (Kaliumpermanganat) scheint es nicht ganz ausgeschlossen, daß z. B. wie bei der Oxydation von Nitronaphtalin zu Nitrophtalsäure oder auch des β-Naphtochinolins selbst zur Phenylpyridindicarbonsäure, beim Dinitro-β-Naphtochinolin, unbeschadet der beiden Nitrogruppen, der äußere Benzolring intakt bleiben und eine Sprengung zwischen den Kohlenstoffen 3 und 4 des mittleren Ringes eintreten und eine Dinitro-β-Phenylpyridyldikarbonsäure erhalten werden könnte.

Die Sprengung des Pyridinringes ließe sich dann wahrscheinlich in der Weise wie beim Chinolinchlorbenzylat nach Claus und Glykher[1] oder wie

[1] Berl. Ber., *16,* 1283.

Digitized by Google

beim Benzylpyridin nach Tschitschibabin[1] (auch durch Oxydation mittels Permanganat) durchführen. Aus dem Reaktionsprodukte könnte ein Phtalsäurederivat mit bekannter Stellung der Substituenten wohl leicht erhalten werden.

b) Es wäre zunächst eine Spaltung des Pyridinringes des gegebenen Dinitro-(beziehungsweise Diamido-)β-Naphtochinolins zu versuchen, entweder in der soeben geschilderten Weise durch Herstellung eines Halogenalkyladditionsproduktes und weiterer Oxydation oder durch Darstellung eines Acetyltetrahydroderivates und Oxydation desselben unter Bezugnahme auf die Aufspaltung des Acetyltetrahydrochinolins nach Hoffmann-Königs.[2]

In dem vom Dinitro-β-Naphtochinolin oder eventuell dem Diamin dargestellten Tetrahydroderivat[3] wären in Analogie nach obiger Reaktion die beiden Amido- sowie die Imidogruppen, z. B. durch Acetilieren[4] oder Bezoylieren, festzulegen, worauf mit Hilfe von Permanganat die Oxydation erfolgen könnte. Das dadurch wahrscheinlich entstehende Naphtalinderivat mit einer Amidogruppe in β-Stellung wäre noch weiters nach Bamberger und anderen[5] zu einem Tetrahydro-β-Naphtylaminderivat mit Amylalkohol und Natrium zu reduzieren. Durch nochmalige Oxydation könnte man endlich zu einem Benzolderivat mit bekannter Stellung der Substituenten gelangen.

II.

Für die Wahl des Ausgangsmaterials zu einer etwaigen synthetischen Darstellung des Dinitro-β-Naphtochinolins wäre nachstehendes bemerkenswert.

Nach der allgemeinen Substitutionsregel wird eine zweite Nitrogruppe von der ersten zu dieser in Metastellung dirigiert.

Bei den bisher erhaltenen, mit dem Dinitro-β-Naphtochinolin analogen Dinitrochinolinen[6] wurde relative Metaständigkeit aber nicht Orthoständigkeit der beiden Nitrogruppen ermittelt.

Es ist also auch beim Dinitro-β-Naphtochinolin die relative Orthoständigkeit der Nitrogruppen so ziemlich ausgeschlossen und die Zahl der Isomerien weiter auf drei reduziert.

Ob die für die primären aromatischen Diamine charakteristischen Reaktionen für die Ermittlung der gegenseitigen Stellung der Amidogruppen auch für das Diamido-β-Naphtochinolin Geltung haben oder ob der dem Benzolkern angelagerte Chinolinkern den Reaktionsverlauf in anderem Sinne beeinflußt, bedarf wohl noch weiterer Untersuchung.

---

[1] Chem. Centralblatt 1901, 127.

[2] Berl. Ber., *16*, 734.

[3] Bamberger-Müller, Berl. Ber., *24*, 2643.

[4] Bamberger-Müller, Berl. Ber., *24*, 2645.

[5] Bamberger-Müller, Berl. Ber., *21*, 850.

[6] Claus-Hartmann, J. pr., *53*, 239, 5, 7-Dinitrochinolin.
Claus-Kramer, Berl. Ber., *18*, 1246, 5, 8-Dinitrochinolin.
Claus-Hartmann, J. pr., *53*, 205, ?-Dinitrochinolin.

Digitized by Google

Einige Reaktionen (Eprouvettenversuche), die nebenher gemacht wurden und noch weiter zu verfolgen wären, deuten auf gegenseitige Metaständigkeit der beiden Amidogruppen hin.

So gab der salzsaure Diamidokörper in wenig Wasser gelöst unter Kühlung mit Natriumnitritlösung versetzt, einen rötlichbraunen Niederschlag, welcher in der Flüssigkeit fast unlöslich ist; eine Reaktion analog der Bildung von Phenylenbraun.

Weiter gab das gelbe Diamido-β-Naphtochinolin in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, unter Kühlung mit Diazobenzolnitrat versetzt, einen dunkelbraunen, in der Flüssigkeit zum Teil löslichen Niederschlag, eine Reaktion die der Chrysoïdinbildung entsprechen dürfte.

Wäre gegenseitige Metaständigkeit der beiden Amidogruppen unzweideutig festgestellt, so genügte dann die synthetische Darstellung eines einzigen disubstituierten β-Naphtochinolins mit relativer Metaständigkeit der beiden Substituenten im äußeren Benzolkern.

Als Ausgangsmaterial hiezu würde sich dann wahrscheinlich am besten entweder die 2-Amido-Naphtalin-5, 7-Disulfosäure[1] oder die 2-Amido-Naphtalin-6, 8-Disulfosäure[2] eignen.

Würde eine dieser Sulfosäuren in gleicher Weise wie das β-Naphtylamin für die Darstellung des β-Naphtochinolins der Skraup'schen Reaktion unterzogen werden, so ließe sich die erhaltene β-Naphtochinolindisulfosäure weiter durch Schmelzen mit Ätzkali in die entsprechende Dioxyverbindung überführen, aus welcher man durch Erhitzen mit Ammoniak oder Chlorzinkammoniak unter Druck wieder die entsprechende Diamidoverbindung erhalten könnte. Die Möglichkeit eines direkten Austausches der beiden Sulfo- gegen die Amidogruppen durch Erhitzen der betreffenden Disulfosäure mit Natriumamid[3] ist dann auch nicht ausgeschlossen.

Es ließe sich eventuell auch das bereits dargestellte Diamido-β-Naphtochinolin durch Kochen mit salpetriger Säure in die entsprechende Dioxyverbindung überführen. Aus der Gleichheit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf verschiedenem Wege erhaltenen Dioxy- oder Diamidokörper und der gegebenen Stellung der Sulfogruppen in der verwendeten Naphtylamindisulfosäure wäre schließlich die jetzt noch fragliche Stellung der Nitrogruppen in dem dargestellten Dinitro-β-Naphtochinolin ermittelt.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des β-Naphtochinolins wurde im wesentlichen in der von Knüppel[4] angegebenen Weise durchgeführt, wobei auch die ersten Angaben von Zd. H. Skraup und

[1] Berl. Ber., *24* [2], 716; *27*, 1197.

[2] Berl. Ber., *17* [2], 267; *19* [2], 277; *24* [2], 716.

[3] Berl. Ber. *19*, 902.

[4] Berl. Ber., *29*, 708.

Digitized by Google

A. Cobenzl,[1] weiters auch die Bemerkungen von Claus und Besseler[2] bezüglich der Konzentration des Glyzerins sowie jene von Claus und Imhoff[3] für die Darstellung von α-Naphtochinolin hinsichtlich der Mischung der Komponenten berücksichtigt wurden.

100 *g* β-Naphtylamin, Schmelzpunkt 112° C., 215 *g* entwässertes Glyzerin, 100 *g* Arsensäure und 200 *g* konzentrierte Schwefelsäure, $s = 1{\cdot}84$, wurden in einen großen (3 bis 4 Liter-) Kolben eingetragen, möglichst gleichmäßig verteilt, der Kolben mit einem Rückflußkühler versehen und das Ganze im Sandbad 4 bis 5 Stunden erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser stark verdünnt, filtriert, mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das rohe β-Naphtochinolin, anfangs ölig, erstarrte bei weiterem Stehen. Das unter Wasser umgeschmolzene Naphtochinolin wurde fraktioniert destilliert.

Die über der Thermometergrenze übergehende Fraktion schmolz im Kapillarröhrchen bei 89° bis 92°.

100 *g* des verwendeten Naphtylamins gaben annähernd 96 *g* β-Naphtochinolin von obiger Beschaffenheit, das sind 76 % der theoretischen Ausbeute.

Mit dem Schmelzpunkt von 93° C. konnte es nach vorheriger Überführung in das saure schwefelsaure β-Naphtochinolin $C_{13}H_9N.H_2SO_4$[4] und Zerlegung des letzteren mittels Natronlauge oder Ammoniak erhalten werden.

Claus[5] empfiehlt, zur völligen Reinigung noch aus heißem Petroläther umzukristallisieren, wobei der Schmelzpunkt auf 94° steigt.

Dinitro-β-Naphtochinolin $C_{13}H_7(NO_2)_2N$.

Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden in Anlehnung an die Vorschrift, welche Claus und Kramer[6] für die

1 Monatshefte für Chemie, *4* (1883), 436.
2 J. pr., *57* [2], 49.
3 J. pr., *57* [2], 68.
4 Monatshefte für Chemie, *4*, 438, Skraup.
5 J. pr., *57* [2], 49.
6 Berl. Ber., *18*, 1243.

Digitized by Google

Darstellung von Nitroderivaten des Chinolins geben, durchgeführt.

Dieser zufolge werden in ein Gemisch von 120 Teilen rauchender Salpetersäure und 150 Teilen englischer Schwefelsäure eine Lösung von 30 *g* Chinolin in konzentrierter Salpetersäure unter Kühlung langsam zutropfen gelassen und auf dem Wasserbade 12 bis 15 Stunden bei 80° C. erhitzt.

Von Claus und Kramer wurden bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes zwei Mononitro- und ein Dinitrochinolin erhalten.

Obigem Verhältnis entsprechend wurden 12 *g* rauchende Salpetersäure, $d = 1·5$, und 15 *g* konzentrierte Schwefelsäure, $d = 1·84$, gemischt und in dieses Gemisch langsam unter Wasserkühlung und Umschütteln 4·2 *g* β-Naphtochinolin eingetragen und durch 13 Stunden auf 70° bis 80° C. erwärmt; die Flüssigkeit wurde dabei gelbbraun.

Nach dem Erkalten wurde ungefähr die zehnfache Menge kalten Wassers einfließen gelassen, wobei sofort ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag ausfiel; er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dieser Körper ist schwer löslich in verdünnten Säuren, in verdünntem Alkohol, in Chloroform, Äther, Benzol, aus diesem durch Petroläther wieder fällbar. In verdünnten Alkalien ist er fast unlöslich. Ziemlich leicht dagegen tritt Lösung beim Erwärmen in konzentrierten Säuren ein.

Durch Umkristallisieren zunächst aus konzentrierter Salzsäure, dann aus verdünnter und Kochen mit Tierkohle, wurden schöne prismatische, nadelförmige Kristalle von lichtgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 249° C. erhalten. Das Schmelzen findet unter Gasentwicklung statt, wobei Chlorwasserstoff abgespalten wird. Beim Übergießen mit Wasser dissoziert die Salzsäureverbindung, und zwar ist die Abspaltung von Chlorwasserstoff bei längerem Digerieren eine vollständige unter Bildung gelblichweißer Flocken. Noch leichter erfolgt die Abspaltung der Salzsäure beim Digerieren mit verdünnten Alkalien.

Bei längerem Stehen im Wasser werden die gelblichweißen Flocken ebenfalls kristallinisch und bilden dann mikroskopische Nadeln.


Digitized by Google

Diese zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 249° C. wie die früher erwähnte Salzsäureverbindung.

I. 0·1477 *g* Substanz lieferten 20·95 cm^3 N (über 50% Kalilauge) bei 731 *mm* und 19·0° C.

II. 0·1260 *g* Substanz lieferten 17·40 cm^3 N bei 742 *mm* und 15·5° C.

III. 0·1566 *g* Substanz gaben 0·3305 *g* CO_2 und 0·0403 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NO_2)_2N$	Gefunden I	II	III
C	57·62	—	—	57·57
H	2·60	—	—	2·86
N	15·61	16·00	15·95	—

Der erhaltene Körper erscheint demnach als ein Dinitro-β-Naphtochinolin.

Für die Herstellung größerer Mengen obigen Dinitrokörpers empfiehlt sich nachstehende Modifikation.

4 Teile β-Naphtochinolin wurden in 16 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, $s = 1·84$, unter schwachem Anwärmen gelöst, dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, nachher unter weiterer Kühlung in kleinen Anteilen ein Nitrierungsgemisch von 8 *g* rauchender Salpetersäure, $s = 1·51$, und 8 *g* konzentrierter Schwefelsäure, $s = 1·84$, unter stetem Umschwenken des Kolbens eingetragen und 12 bis 15 Stunden am Wasserbade erhitzt.

Auf diese Weise wurde das β-Naphtochinolin in Mengen bis 100 *g* auf einmal nitriert.

Nach dem Erkalten wird auf Eis gegossen, nach dem Auftauen des letzteren abgesaugt oder koliert und mit Wasser gut gewaschen. 100 *g* β-Naphtochinolin geben derart durchschnittlich 140 *g*[1] am Dampfbade getrocknete Nitroprodukte. Das schwachsaure Filtrat wurde nicht weiter untersucht.

Die erhaltenen Nitrokörper wurden in konzentrierter Salzsäure durch Erhitzen am Drahtnetz gelöst, über Glaswolle filtriert und auskristallisieren gelassen.

Durch fraktioniertes Einengen (eventuell Abdestillieren der Salzsäure im Vakuum) der Mutterlauge wurden weitere Kristall-

---

[1] Theoretisch sollen 150 *g* $C_{13}H_7(NO_2)_2N$ erhalten werden.

Digitized by Google

fraktionen erhalten. Durch Lösen der verschiedenen Kristallfraktionen in der erforderlichen konzentrierten Salzsäure, Verdünnen mit heißem Wasser, Kochen mit Tierkohle und Einengen wurde ausschließlich das bei 249° schmelzende Dinitronaphtochinolin-Chlorhydrat erhalten. Die Gesamtmenge betrug 60 *g*.

Die letzte dunkelbraune, stark salzsaure Mutterlauge zeigte selbst nach vierzehntägigem Stehen nur geringe Ausscheidung von Kristallen. Diese waren infolge der sirupartigen Konsistenz der Mutterlauge nicht abzufiltrieren. Das Ganze wurde daher unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei eine ziemlich große Menge (67 *g*) eines ziegelrot gefärbten Niederschlages ausfiel, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen am Dampfbade eine braune Farbe annahm.

Mononitro-β-Naphtochinolin.

Claus und Besseler[1] hatten bereits ein Mononitro-β-Naphtochinolin dargestellt.

Nach ihren Angaben wurde nicht eine bei 165°, sondern eine bei 173° schmelzende Verbindung erhalten, die dasselbe Monoderivat sein dürfte. Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Um dieses auf anderem Wege in größerer Menge zu erhalten, wurde auch die Nitrierung direkt mit rauchender Salpetersäure versucht.

Fein zerriebenes β-Naphtochinolin (10 *g*) wurden unter guter Kühlung (mit Eis) in das Dreifache an Gewicht rauchender Salpetersäure, $s = 1 \cdot 5$, in möglichst kleinen Anteilen eingetragen und die Lösung einen Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Durch Ausfällen in Wasser, Umkristallisieren in verdünnter Salzsäure und Kochen mit Tierkohle, Zerlegen des Chlorhydrates mit verdünnter Natronlauge wurde ein Mononitrokörper von gleichem Schmelzpunkt wie durch Nitrierung

[1] J. pr., *57* [2], 63.

Digitized by Google

nach Claus und Besseler, nämlich 173° C. in schönen Kristallnadeln erhalten.

0·1402 *g* gaben 15·6 cm^3 N bei 17·5° C., über 50prozentiger Kalilauge und 739·0 *mm*.

0·1491 *g* lieferten bei der Verbrennung 0·0495 *g* H_2O und 0·3830 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_8(NO_2)N$	Gefunden
N	12·50	12·71
C	69·64	70·06
H	3·57	3·69

Die Ausbeute ist auch nach dieser Art der Nitrierung eine kleine.

Bei beiden Nitrierungsmethoden wurde die Erfahrung gemacht, daß die Nitrierung sehr leicht weiter fortschreitet, indem höher als der Monitrokörper schmelzende Verbindungen entstehen.

Dinitro-β-Naphtochinolinchlorhydrat: $C_{13}H_7(NO_2)_2N.ClH$.

Die im Vakuum über Kalk gewichtskonstant erhaltene Salzsäureverbindung wird durch Digerieren mit Wasser völlig dissoziert. Der in gelblichweißen Flocken sich abscheidende Dinitrokörper wurde durch Dekantation mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen.

In dem vereinigten Filtrate wurde nun das Chlor in normaler Weise bestimmt.

0·2470 *g* der Chlorwasserstoffverbindung gaben 0·1145 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NO_2)_2N.ClH$	Gefunden
Cl	11·62	11·47

Digitized by Google

Diamido-β-Naphtochinolin.

Claus und Besseler[1] hatten die Reduktion des Mononitro-β-Naphtochinolins vorteilhaft mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure durchgeführt.

Es wurde daher auch das Dinitro-β-Naphtochinolin in derselben Weise behandelt.

Das Zinnchlorür wurde in einem Teile der zur Verwendung gelangenden Salzsäure, $s = 1 \cdot 18$, gelöst und in diese Lösung das Chlorhydrat, welches in dem andern Anteile der Salzsäure suspendiert worden war, in kleinen Partien unter schwacher Kühlung mit Wasser eingetragen. Vorheriges Lösen des Nitrokörpers ist nicht erforderlich, da die Reaktion schon beim Zusammentritt der Komponenten vor sich geht.

Die Gesamtmenge der Salzsäure betrug zirka das Fünffache der theoretisch erforderlichen. Es empfiehlt sich nicht weniger zu nehmen, da sonst ein Teil der Nitroverbindung von der entstehenden Amidoverbindung eingeschlossen wird. Es ist auch zweckmäßig, die Reduktion selbst mit kleinen Mengen des Nitrokörpers vorzunehmen und erst die Reduktionsprodukte gemeinsam zu verarbeiten.

Zur Reduktion wurden je in einem Kölbchen $28 \cdot 5\,g$ Zinnchlorür in $52 \cdot 5\,cm^3$ Salzsäure, $s = 1 \cdot 18$, gelöst und dazu $5\,g$ Dinitro-β-Naphtochinolinchlorhydrat in $25\,cm^3$ Salzsäure suspendiert, in kleinen Anteilen unter Wasserkühlung eingetragen. Dann wurde am Dampfbade unter öfterem Umschütteln zwei bis vier Stunden erhitzt. Wenn eine Probe von dem bräunlichgelben, bröckligen, in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Zinndoppelsalz sich in Wasser völlig löst, ist die Reduktion beendet.

Die Zerlegung des Zinndoppelsalzes wurde in zweifacher Weise vorgenommen.

Zunächst wurde die Abscheidung des Zinns mittels Schwefelwasserstoff bewerkstelligt. Die über dem Zinndoppelsalz stehende Flüssigkeit wurde abgegossen; sie enthält nur sehr geringe Mengen der Aminoverbindung. Das Zinndoppel-

[1] J. pr. *57* (2), 65.

Digitized by Google

salz wurde in warmem Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das zinnfreie Filtrat wurde weiters mit Tierkohle gekocht und zur Kristallisation eingeengt, wodurch schließlich die Salzsäureverbindung in schönen, seidenglänzenden, bräunlichgelben bis bräunlichroten prismatischen Kristallnadeln erhalten wurde.

Das zuerst ausgefällte Schwefelzinn ist durch beträchtliche Mengen des Amidokörpers stark rotbraun gefärbt, welche sich noch durch mehrfaches Auskochen mit stark verdünnter Salzsäure gewinnen lassen.

Nach der zweiten, etwas bequemeren Weise der Isolierung des Amidokörpers wurde das gesamte Reduktionsprodukt unter Zusatz von Wasser und Tierkohle zu längerem Kochen erhitzt und das Filtrat zur Kristallisation gebracht.

Die nun zinnoberroten, unter dem Mikroskop bräunlichgelben nadelförmigen Kristalle wurden nach dem Absaugen in Wasser gelöst und die dunkelrote Lösung unter Umrühren in eine nicht zu große Menge verdünnte (zirka $6^0/_0$ige) Natronlauge, die vorher etwas angewärmt worden, einfließen gelassen.

Sobald während des Einfließens und Umrührens die rote Färbung des Zinnsalzes langsamer verschwindet, werden weitere Anteile von Natronlauge eingetragen.

Auf diese Art scheidet sich das freie Amin in schönen, schwefelgelben Flocken aus, die sich leicht absaugen lassen.

Da das Amin in Äther sehr schwer löslich ist, kann es nicht durch Ausschütteln mit solchem gewonnen werden.

Das auf obige Weise ausgefällte Diamin ist zunächst noch durch Anteile von Zinnoxyd verunreinigt und wird daher durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Kochen mit Tierkohle einer weiteren Umkristallisation als Chlorhydrat unterworfen. Durch Eingießen der wässerigen Lösung von reinerem Aminchlorhydrat in angewärmte, verdünnte Natronlauge, Waschen mit Wasser, erhält man dann das Diamido-β-Naphtochinolin in schwefelgelben, mikroskopischen nadelförmigen Kristallen. Dieselben schmelzen im Kapillarröhrchen bei 249° C. und zeigen somit denselben Schmelzpunkt wie der entsprechende Dinitrokörper.

Digitized by Google

Die jeweilig bei der Fällung des Amins erhaltenen gelblich gefärbten, alkalischen Filtrate enthalten nur Spuren von demselben.

Das Diamin löst sich leicht in verdünnter Salzsäure, ferner beim Erwärmen in konzentrierter Schwefelsäure, in stärkerem Alkohol, wobei sich jedoch die Lösung verfärbt und beim Erkalten dunkelbraune Kristalle erhalten werden. Schwieriger löst es sich in konzentrierter Salzsäure und in verdünntem Alkohol, auch beim Erwärmen; aus letzterem Lösungsmittel kristallisiert es in diesem Falle unverändert in schönen, gelben Kristallen. Sehr schwer tritt Lösung ein in Wasser, verdünnter Schwefelsäure, verdünnten Alkalien und in Äther.

Für die Analyse wurde das aus der Salzsäureverbindung mittels verdünnter Natronlauge abgeschiedene Diamin noch in verdünntem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Die rein gelben, blättchenförmigen prismatischen (rhombischen, möglicherweise tetragonalen) Kristalle wurden durch Stehenlassen über Kalk im Vakuum oder vorsichtiges Trocknen bei 70 bis 80° auf Gewichtskonstanz gebracht. Säuredämpfe müssen hiebei ferngehalten werden, da sonst sofort Verfärbung eintritt.

0·1748 *g* Substanz lieferten 0·4798 *g* CO_2 und 0·0887 *g* H_2O.

0·1510 *g* gaben 28·0 *cm*³ N (über 33prozentiger Kalilauge) bei 24·0° C. und 732·5 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NH_2)_2N$	Gefunden
C	74·64	74·86
H	5·26	5·64
N	20·10	20·15

Salze des Diamido-β-Naphtochinolins.

1. Das Dichlorhydrat $C_{13}H_7(NH_2)_2N+2\,ClH$. Dieses wird beim Lösen des Diamins in sehr verdünnter Salzsäure in schönen, seidenglänzenden, nach dem Trocknen dunkelroten Kristallnadeln erhalten, die in Wasser leicht, in Alkohol sowie in Äther schwer löslich sind.

Digitized by Google

Bei einem Schmelzversuch blieben die Kristalle im Heißluftbade bis 300° unverändert, bei weiterer Temperaturerhöhung fand allmählich Verkohlung ohne Verflüssigung statt.

Durch Stehenlassen über Kalk im Vakuum wurde auf Gewichtskonstanz gebracht.

0·2419 *g* gaben 32·2 cm^3 N (über 50prozentiger Kalilauge) bei 16° C. und 731·0 *mm*.

0·2240 *g* gaben 0·2263 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NH_2)_2N\,.\,2\,ClH$	Gefunden
N........	14·89	15·12
Cl	25·18	25·00

Anmerkung. Beim Auskristallisierenlassen aus konzentrierter Salzsäure resultierten Körper von wechselndem Chlorgehalt, der sich zwischen dem eines Diamins mit zwei und eines solchen mit drei Molekülen Chlorwasserstoff bewegte. Das dritte Salzsäuremolekül scheint demnach nur lose gebunden zu sein.

I. 0·2532 *g* Substanz gaben 0·3179 *g* AgCl.
II. 0·0992 *g* Substanz gaben 0·1268 *g* AgCl.
III. 0·2521 *g* Substanz gaben 0·3329 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	2 HCl	3 HCl	I	II	III
Cl........	25·18	33·44	31·06	31·62	32·67

2. Sulfat $C_{13}H_7(NH_2)_2N\,.\,H_2SO_4 + H_2O$. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Diaminchlorhydrates mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Übergießen des Amins mit der letzteren entsteht ein flockiger, rotgelber Niederschlag von mikroskopischen, sehr elastischen, haarförmigen Kristallen. Dieses Sulfat ist bei Zimmertemperatur in Wasser sowie in ver-

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure äußerst schwer löslich, beim Kochen desselben mit Wasser allein scheint jedoch leichter Lösung einzutreten als bei Anwesenheit von wenig freier Schwefelsäure. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure findet dagegen ziemlich leicht Lösung statt.

Wird das Sulfat über den Schmelzpunkt des freien Amins erhitzt, so tritt zunächst Verfärbung und weiters Verkohlung ein.

Für die Analyse wurde das Sulfat mit Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und die aus dem Filtrat erhaltenen Kristalle bei 100° getrocknet.

I. 0·2234 *g* Substanz lieferten 0·1595 *g* $BaSO_4$.
II. 0·2210 *g* Substanz lieferten 0·1592 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NH_2)_2N.H_2SO_4+H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2SO_4	30·15	30·03	30·29

Bei der Kristallwasserbestimmung wurden 0·3348 *g* bei 100° getrockneter Substanz wiederholt $^1/_2$- bis 1stündig, allmählich bis auf 200° C. ansteigend, erhitzt. Dadurch wurde eine Gewichtsverminderung von 0·0096 *g* = 2·77 % erzielt; für $^1/_2H_2O$ berechnen sich 2·87 %.

Da bei weiterer Temperatursteigerung sich die Substanz dunkel verfärbte, somit zu zersetzen begann, konnte sie auf diesem Wege nicht mehr völlig kristallwasserfrei erhalten werden.

Das restliche halbe Kristallwassermolekül scheint demnach von der Schwefelsäure besonders stark festgehalten zu werden.

3. Nitrat. Dieses wurde durch Lösen des Diamins in verdünnter Salpetersäure und Einengung der dunkelroten Lösung zur Kristallisation in dunkelroten, nach dem Trocknen rotgelben, nadelförmigen Kristallen erhalten. Durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Kalk wurden sie gewichtskonstant.

Digitized by Google

0·1810 *g* Substanz lieferten 34·8 *cm*³ N über 33prozentiger Kalilauge, bei 26·0° C. und 732 *mm*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7(NH_2)_2N . 2\,HNO_3$	Gefunden
N.........	20·90	20·67

Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt sich die Substanz bei ungefähr 200° C. unter starker Gasentwicklung.

4. Zinndoppelsalz. Das bei der Reduktion des Dinitrokörpers entstandene Produkt wurde aus sehr verdünnter Salzsäure unter Kochen mit Tierkohle rein erhalten, und zwar in ziegelroten, prismatischen, nadelförmigen Kristallen. Dieselben sind in warmem Wasser leicht löslich, ebenso auch in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen, fast unlöslich in konzentrierter von Zimmertemperatur. Beim Kochen des Zinndoppelsalzes mit reinem Wasser tritt teilweise Zersetzung unter Abscheidung von Zinnsäure ein.

0·3912 *g*, über Kalk im Vakuum gewichtskonstant erhalten, gaben 0·1755 *g* SnO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7N(NH_2)_2 . 2ClH + 2SnCl_2$	Gefunden
Sn.........	35·76	35·28

Oxydation des Diamido-β-Naphtochinolins.

Die Oxydation wurde einerseits mittels Kaliumpermanganat, andrerseits mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung durchgeführt und in beiden Fällen die gleiche Chinolindicarbonsäure erhalten.

Oxydation mittels Kaliumpermanganat.

Es wurde zunächst das Chlorhydrat angewendet, weil es im Gegensatz zum freien Diamin in Wasser leicht löslich ist.

Je 5 *g* des Diaminchlorhydrates wurden in ½ bis 1 *l* Wasser gelöst und dazu bei Zimmertemperatur eine 4prozentige Kaliumpermanganatlösung aus einer Bürette, anfangs in

Digitized by Google

größeren (von zirka 10 cm^3), später in kleineren Anteilen, nach jedesmaliger Entfärbung und während des Ganges eines Rührwerkes, zufließen gelassen. Die Temperatursteigerung der Reaktionsflüssigkeit betrug bei nicht zu raschem Zufluß der Permanganatlösung nur einige Grade. Die Oxydation wurde unterbrochen, wenn nach dem Zusatz von einigen Tropfen Permanganat und beim Gange des Rührwerkes eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit durch zirka 10 Minuten bestehen blieb, was gewöhnlich der Fall war, als die 8 Atomen Sauerstoff äquivalente Menge Permanganat zugefügt war. Hierauf wurde so lange gekocht, bis sich der ausgeschiedene Braunstein zusammengeballt hatte, und von demselben dann die Flüssigkeit durch Absaugen getrennt. Der Braunstein wurde noch mit Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumcarbonat ausgekocht.

Das Filtrat vom Braunsteinniederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und mit etwas mehr als dem gleichen Volumen 96prozentigen Alkohols versetzt, das ausgefällte Kaliumsulfat abgesaugt und das Filtrat nochmals in derselben Weise behandelt. Die schließlich erhaltene Lösung des Kaliumsalzes der organischen Säure gab, am Platinblech erhitzt, Chinolingeruch.

Oxydation des freien Diamido-β-Naphtochinolins.

Bei der Oxydation des freien Diamins, das in einer größeren Menge Wassers fein verteilt worden war, mit Permanganat trat bald eine bedeutende Verlangsamung in der Entfärbung ein und es war dann sehr lange Zeit erforderlich, um die gleiche Menge von Permanganat wie bei Anwendung des Chlorhydrates zu reduzieren. Es scheint also hier durch den sich ausscheidenden Braunstein das Amin bald eingeschlossen und damit die Einwirkung des Oxydationsmittels erschwert zu werden. Die Entfärbung hatte in der Regel ein Ende erreicht, wenn etwa 6 Atome Sauerstoff in Reaktion getreten waren.

Da die freie Chinolindicarbonsäure in Wasser schwer löslich ist, so kann sie aus der konzentrierten Lösung ihres Kaliumsalzes durch vorsichtigen Zusatz verdünnter anorganischer (stärkerer) Säuren zum größeren Teile ausgeschieden

Digitized by Google

werden. Diese Fällung wird am besten fraktioniert und mit mehrfacher Wiederholung des ganzen Vorganges mit dem eingeengten Filtrat durchgeführt. Die Abscheidung der Dicarbonsäure erfolgt auch vorteilhaft durch Eindampfen der salz- oder salpetersauren Lösung zur Trockene und Dissoziation des Rückstandes mit Wasser.

Die rohe Säure wird in Wasser unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, mit Tierkohle entfärbt und umkristallisiert.

Die Abscheidung der Säure kann ferner auch vermittels ihres Blei- oder Kupfersalzes erfolgen.

Beide sind ziemlich schwer lösliche Verbindungen.

Die neutrale konzentrierte Lösung des organischen Kaliumsalzes wird mit einer Lösung von Blei- oder Kupferacetat versetzt und in gelinder Wärme stehen gelassen. Ein Überschuß an Fällungsmittel, besonders an Kupferacetat, ist zu vermeiden, da in letzterem der entstandene Niederschlag sich wieder teilweise löst. Es empfiehlt sich daher auch hier, die Fällung fraktioniert vorzunehmen. Der auf die eine oder andere Art erzeugte Niederschlag wird in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst und mittels Schwefelwasserstoff die Metalle völlig ausgefällt. Das Filtrat wird dann zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen.

Oxydation mit Chromsäure.

Bei der Oxydation von *Br*-β-Naphtochinolin mittels Chromsäure und Schwefelsäure war Claus[1] zu einer Br-Pyridincarbonsäure gekommen.

Es war deshalb nicht ausgeschlossen, daß die Aufspaltung des Diamido-β-Naphtochinolins bei der Oxydation mit Chromsäure auch zu einem Pyridinderivat führt. Es wurde jedoch auch in diesem Falle die schon erwähnte Chinolindicarbonsäure erhalten.

Die Chromsäurelösung wurde in kleinen Anteilen zu dem in verdünnter Schwefelsäure suspendierten Diamin gefügt, wobei die Reaktion unter starker Selbsterwärmung erfolgte. Für 5 *g*

---

[1] Claus, J. pr., *57* (2) 60.

Digitized by Google

Diamino-β-Naphtochinolin wurde ein Gemisch von 12·5 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure und 25·0 cm^3 Wasser genommen, und 13·5 *g* Chromsäure in 27·0 cm^3 Wasser gelöst.

Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde durch Erwärmen am Wasserbade alles in Lösung gebracht, die überschüssige Chromsäure mit schwefeliger Säure reduziert.

Die Hauptmenge der freien Schwefelsäure wurde mit Kalilauge abgestumpft, alles Chrom mittels Kalicarbonat in der Kochhitze gefällt, das abgesaugte Chromoxydhydrat noch 2- bis 3mal mit Wasser ausgekocht und in derselben Weise verarbeitet wie bei der Oxydation mit Permanganat.

Die mehrfach umkristallisierte Säure bildet fast farblose Kristalle, die unter dem Mikroskop rhomboëdrisch aussehende Blättchen zeigen. Der Geschmack ist (infolge der schweren Löslichkeit in Wasser) nur ein sehr schwach saurer. Die Substanz beginnt im Kapillarröhrchen bei 233° zu sintern und ist bei 238 bis 241° C. völlig geschmolzen, wobei schwache Gasentwicklung und Sublimatbildung auftritt. Die Schmelze erstarrte nachträglich. Wird etwas mehr Substanz in einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen vorsichtig erhitzt, so verflüchtigt sie sich völlig unter Entwicklung von nach Chinolin riechenden Dämpfen und Bildung eines weißen Sublimates. Der Geruch nach Chinolin tritt besonders stark auf, wenn die Säure, mit Kalk gemischt, erhitzt wird. Wird dieses Sublimat wieder erhitzt, so schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten in schönen großen Kristallnadeln erstarrt. Infolge Substanzmangels konnte derzeit eine weitere Untersuchung nicht durchgeführt werden. Vermutlich liegt eine Chinolinmonocarbonsäure vor. Die Säure ist nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol und in Äther schwer löslich, leicht dagegen in verdünnten Alkalien und stärkeren Säuren. Die durch Neutralisation mit verdünnter Kalilauge erhaltene Lösung gibt beim Eindampfen schöne, palmwedelartig angeordnete Kristallnadeln, die in Wasser sowie in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Lösung in verdünntem Ammoniak scheidet beim Eindampfen die Säure zum größten Teil ab. Gegen Oxydationsmittel, selbst konzentrierte Salpetersäure, ist diese Substanz sehr beständig.

Digitized by Google

Zur Analyse wurde bei 100° C. getrocknet:

0·1348 *g* gaben 7·2 cm^3 N (über 50% Kalilauge) bei 20° C. und 740·5 *mm* B.
0·1580 *g* Substanz gaben 0·3237 *g* CO_2 und 0·0554 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2H)_2+H_2O$	Gefunden
N	5·96	6·06
C	56·17	55·87
H	3·83	3·90

Für die Ermittlung des Kristallwassers wurden 0·2146 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz durch Erhitzen bei 125° C. zur Gewichtskonstanz gebracht. Verlust = 0·0175 *g*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2H)_2+H_2O$	Gefunden
H_2O	7·66	8·15

Die Oxydation des β-Naphtochinolins zu einer Chinolindicarbonsäure ist nur in einer einzigen Art möglich, indem die Kohlenstoffatome »6« und »7« bei der Oxydation abgespalten und die beiden benachbarten Kohlenstoffatome »5« und »8« zu je einer CO_2H-Gruppe überführt werden.

Die erhaltene Chinolindicarbonsäure muß demnach die beiden Carboxylgruppen in den Stellungen »5« und »6« der Chinolinformel enthalten.

Was die Ausbeute an dieser neuen Säure betrifft, so wurden bisher nach beiden Arten der Oxydation aus 5 *g* Diamin ungefähr 1 *g* reine Säure erhalten das sind zirka 18% der Theorie.

Salze der 5, 6-Chinolindicarbonsäure.

0·2 *g* der Säure wurden mit verdünntem Ammoniak genau neutralisiert und die erhaltene Lösung mit Wasser auf 50 cm^3 aufgefüllt.

Beim Eindampfen der Lösung tritt saure Reaktion auf. Wird zur Trockne gedampft, so fällt nach dem Aufnehmen mit wenig Wasser der Hauptanteil der Säure wieder aus.

Digitized by Google

Je 5 *cm*³ der Ammonsalzlösung (0·02 *g* Säure enthaltend) geben mit:

Baryumchlorid: Erst nach mehrtägigem Stehen farblose Kristallnadeln.

Calciumsulfat: Ebenso.

Eisenvitriol: Eine schmutziggrüne Trübung;

Eisenchlorid: Braunen, flockigen Niederschlag, im Überschusse des Reagens beim Erwärmen löslich.

Kupferacetat: Einen lichtgrünen, flockigen, voluminösen Niederschlag, der nach längerem Stehen in gelinder Wärme sich in sternförmige, mikroskopisch-kleine hexagonale Blättchen umwandelte.

Bleiacetat: Einen weißen, anfangs gallertartigen, nach längerem Stehen kristallinisch werdenden Niederschlag. Die Kristalle zeigten unter dem Mikroskop ein regelmäßig, elliptisches Aussehen. Beim Ausfällen aus warmer Ammonsalzlösung entstanden mikroskopische Prismen.

Silbernitrat: Einen weißen, flockigen Niederschlag; nach längerem Stehen mikroskopische rhombische Kristalle.

Kobaltnitrat: Erst nach mehrtägigem Stehen rosa gefärbte Kristallnadeln.

Bleisalz $C_9H_5N(CO_2)_2Pb + {}^1/_2H_2O$. Es wurde aus der warmen Ammonsalzlösung der Säure mittels Bleiacetat erhalten. Der gelblichweiße Niederschlag bildete mikroskopische, prismatische Kristalle, welche, anfangs bei 80°, dann mehrfach einstündig bei 100° C. getrocknet, erst bei 105° gewichtskonstant erhalten wurden.

0·3549 *g*, bei 105° C. getrocknet, gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2485 *g* $PbSO_4$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2)_2Pb + {}^1/_2H_2O$	Gefunden
Pb	48·03	47·83

Basisches Kupfersalz $C_9H_5N(CO_2)_2Cu + Cu(OH)_2 + H_2O$. Es wird beim Trocknen erst bei 150° gewichtskonstant.

0·2421 *g* gaben 0·0971 *g* CuO.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_5N(CO_2)_2Cu + Cu(OH)_2 + H_2O$	Gefunden
Cu	32·23	32·05

Digitized by Google

Im Kapillarröhrchen erhitzt, blieb die lichtgrüne Farbe der Substanz bis 240° C. ziemlich unverändert, bei weiterem Erhitzen auf 260° C. trat Verfärbung in Schwarzbraun ein.

Die 5, 6-Chinolindicarbonsäure gibt mit konzentrierten starken Säuren schön kristallisierende Verbindungen, die jedoch durch Wasser leicht zerlegt werden.

Das Chlorhydrat $C_9H_5N(CO_2H)_2.HCl$. Diese Verbindung konnte nur aus stark salzsaurer Lösung einheitlich, und zwar in schönen, stark lichtbrechenden, farblosen Prismen, respektive prismatischen Platten erhalten werden. Aus verdünnter Salzsäure kristallisierte stets ein Gemisch des Chlorhydrates und freier Säure.

0·2216 *g*, im Vakuum über Kalk getrocknet, lieferten 0·1241 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl..........	14·00	13·85

Das Nitrat: $C_9H_5N(CO_2H)_2.HNO_3+H_2O$. Dieses wurde durch Lösen der Dicarbonsäure in nicht zu verdünnter überschüssiger Salpetersäure, aus der stark eingeengten Lösung in schönen, nadelförmigen, farblosen Prismen erhalten und letztere zunächst auf Ton an der Luft getrocknet.

Eine Probe, im Röhrchen erhitzt, zeigte bei 208 bis 210° C. plötzliche Zersetzung unter starker Gasentwicklung.

Die lufttrockene Substanz verliert bei mehrtägigem Stehenlassen über Kalk im Vakuum an Gewicht. Erst durch weiteres Trocknen bei 100° C. konnte die Substanz gewichtskonstant erhalten werden.

0·1928 *g* der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bis 100° C. 0·0122 *g*;

0·1408 *g*, bei 100° C. getrocknet, gaben 12·7 *cm*³ Stickstoff (über 33% Kalilauge) bei 25·0° C. und 734 *mm*.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6·04	6·32

	Berechnet für wasserfreies Nitrat	Gefunden
N	10·00	9·77

Platindoppelsalz: $[C_9H_5N(CO_2H)_2]_2.PtCl_6H_2$. Wird die 5,6-Chinolindicarbonsäure in konzentrierter Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt und eingeengt, so kristallisieren nach kurzer Zeit bräunlichgelbe prismatische Kristallnadeln. Die über Kalk im Vakuum getrocknete Substanz verliert bei 105° nicht mehr an Gewicht.

Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen verfärbt sich die Substanz bei 240° in Schmutzigweiß und bei weiterer Temperatursteigerung findet allmähliche Zersetzung ohne Schmelzen statt.

0·3071 *g* hinterließen 0.0703 *g* Platin.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	23·96	22·89

Übersicht

über die vorliegend beschriebenen Körper.

1. Ein Mononitro-β-Naphtochinolin

$$?-C_{13}H_8(NO_2)N = C_{13}H_8O_2N_2.$$

Die Darstellung wurde nach Claus und Besseler durchgeführt. Es zeigte dieser Körper einen Schmelzpunkt von 173° C. gegenüber den früheren Angaben mit 165° C.

Neu dargestellt wurden:

2. Ein Dinitro-β-Naphtochinolin

$$?-C_{13}H_7(NO_2)_2N = C_{13}H_7O_4N_3,\ F = 249°\ C.$$

3. Das Chlorhydrat

$$C_{13}H_7(NO_2)_2N.HCl.\ F = 249°\ C.$$

Digitized by Google

4. Das Diamido-β-Naphtochinolin
$C_{13}H_7(NH_2)_2N = C_{13}H_{11}N_3$, $F = 249°$ C.

5. Das Chlorhydrat
$C_{13}H_7(NH_2)_2N . 2\ ClH$.

6. Das Nitrat
$C_{13}H_7(NH_2)_2N . 2\ HNO_3$.

7. Das Sulfat
$C_{13}H_7(NH_2)_2N . H_2SO_4 + H_2O$.

8. Das Zinndoppelsalz
$C_{13}H_7(NH_2)_2N . 2\ ClH + 2\ SnCl_2$.

9. Die 5, 6-Chinolindicarbonsäure
$C_9H_5N(CO_2H)_2 + H_2O = C_{11}H_7O_4N + H_2O$. Zersetzung bei 238 bis 241° C.

Von dieser Säure:

10. Das Bleisalz
$C_9H_5N(CO_2)_2Pb + {}^1/_2\ H_2O$.

11. Das basische Kupfersalz
$C_9H_5N(CO_2)_2Cu + Cu(OH)_2 + H_2O$.

12. Das Chlorhydrat
$C_9H_5N(CO_2H)_2 . HCl$.

13. Das Nitrat
$C_9H_5N(CO_2H)_2 . NO_3H + H_2O$.

14. Das Platindoppelsalz
$2\ [C_9H_5N(CO_2H)_2 . ClH] + PtCl_4$.

Digitized by Google

Über das Zirkoniumsilicid $ZrSi_2$ und das Titansilicid $TiSi_2$

von

Otto Hönigschmid.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

In einer jüngst erschienenen Abhandlung[1] über das Thoriumsilicid habe ich gezeigt, daß diese Verbindung durch Reduktion eines Gemisches von Thoriumkaliumfluorid und Kaliumfluorsilicat mittels Aluminium erhalten werden könne. In Fortsetzung dieser Untersuchung wandte ich dieselbe Methode auch zur Darstellung einiger anderer Silicide an und fand sie bisher verwendbar zur Bereitung der Silicide des Zirkoniums und des Titans.

Die bisherigen Kenntnisse über die Siliciumverbindungen dieser beiden Elemente sind recht beschränkt. Wedekind[2] versuchte die Reduktion des Zirkoniumoxydes mit Silicium im elektrischen Ofen und erhielt dabei einen Regulus von metallischem Glanz, dessen Bruchflächen mit silberglänzenden Kristallen durchsetzt waren. Er sah diese Kristalle für ein wohlcharakterisiertes Zirkoniumsilicid an, dessen nähere Untersuchung er für spätere Zeit in Aussicht stellte. Jüngst berichtete er in einem Vortrage,[3] gehalten am 23. Februar d. J. vor der Tübinger chemischen Gesellschaft, daß die oben beschriebene Reaktion zu einem Zirkoniumoxysilicid führe, welches dem von Acheson entdeckten Siloxikon an die Seite zu stellen sei.

[1] Monatshefte f. Chemie, *27*, 205 (1906).

[2] Ber. d. deutschen chem. Ges., *35*, 3929 (1002).

[3] Chemiker-Ztg., XXX, 223 (1906).

Digitized by Google

Jedoch habe er ein Zirkoniumsilicid von der Zusammensetzung $ZrSi$ durch Erhitzen von Silicium mit sauerstofffreien Zirkoniumverbindungen erhalten, desgleichen ein Zirkonaluminium-Doppelsilicid $ZrSi_2Al_4$, das er von dem hypothetischen Aluminiumsilicid $SiAl_4$ ableitete. Weitere Mitteilungen über diese interessanten Verbindungen hat Wedekind bisher nicht publiziert und ich war deshalb beschränkt auf das kurze Referat in der Chemiker-Zeitung, welches natürlich keine näheren Angaben über Darstellung, Eigenschaften und Analyse dieser Zirkoniumsiliciumverbindungen enthält.

Von den Titansiliciden ist bisher nur eines bekannt, welches der Formel $TiSi$ entspricht und von Levy[1] durch Überleiten von Titanchloriddämpfen über amorphes Silicium bei Rotglut bereitet wurde. Da Levy nur einige hundertel Gramm seiner Verbindung erhielt, die er für Analysen verbrauchte, war es ihm nicht möglich, ihre Eigenschaften sowie Kristallform näher zu bestimmen.

Moissan[2] stellte ebenfalls ein Titansilicid dar, und zwar durch Reduktion von Titansäure mit Silicium im elektrischen Ofen, doch beschäftigte er sich nicht weiter mit der Untersuchung desselben.

Ich reduzierte nun Zirkoniumkaliumfluorid, gemischt mit einem großen Überschuß von Kaliumfluorsilicat, mittels Aluminium bei der Hitze des Perrotofens und erhielt dabei ein wohlkristallisiertes Silicid von der Formel $ZrSi_2$, welches aber, wie seine Analyse zeigt, wechselnde, doch stets geringe Mengen Aluminium enthält. Da das nach dieser Methode dargestellte Silicid stets in einem Überschuß von Aluminium kristallisiert, so ist es sehr wahrscheinlich, daß neben der Siliciumverbindung auch in geringen Mengen eine kristallisierte Zirkoniumaluminiumlegierung entsteht, die, wie weiter gezeigt wird, gegen chemische Reagenzien das gleiche Verhalten wie das Silicid zeigt und deshalb von diesem nicht getrennt werden kann. Es gelang mir aber, den Aluminiumgehalt bis auf Spuren herabzudrücken, als ich zur Darstellung des Silicides das aluminothermische Verfahren benützte, welches es

---

[1] C. r., *121*, 1148.

[2] C. r., *120*, 290.


Digitized by Google

Kühne[1] ermöglicht hatte, kristallisiertes Silicium zu bereiten. Diese Methode besteht darin, daß man Quarzsand bei Anwesenheit von Schwefel mit Aluminium reduziert. Der nach Beendigung der Reaktion am Boden des Tiegels sich vorfindende Siliciumregulus ist nur mit wenig Aluminium durchsetzt, d. h. viel aluminiumärmer als die Reaktionsprodukte, welche bei den gewöhnlichen Darstellungsverfahren für Silicium aus Kaliumfluorsilicat und Aluminium erhalten werden. Dieser Umstand ließ es mir als wahrscheinlich erscheinen, daß bei Anwendung dieser Methode die Bildung der Aluminiumzirkoniumverbindung zu Gunsten des Silicides zurückgedrängt werden würde.

Das Verfahren ist sehr bequem, denn man hat nur nötig, dem Quarzsand Zirkonium- oder Titanoxyd beizumischen, um die entsprechenden Silicide ($ZrSi_2$ und $TiSi_2$) neben viel überschüssigem Silicium zu erhalten. Letzteres kann dann leicht durch verdünnte Kalilauge entfernt werden.

Zirkoniumsilicid.

Darstellung: 120 *g* Kaliumfluorsilicat wurden in einem Tontiegel mit 12 *g* Zirkoniumkaliumfluorid gemischt, sodann 50 *g* Aluminium in kleinen Stücken hinzugefügt und das Ganze während einer halben Stunde bei der höchsten Temperatur des Perrotofens erhitzt. Es resultiert ein Regulus, der mit stark glänzenden metallischen Kristallen reichlich durchsetzt ist. Behandelt man den Regulus auf dem Wasserbade mit Salzsäure, so hinterbleiben die glänzenden Kristalle nebst viel Silicium, welches leicht durch Dekantation und durch Auflösung in 10prozentiger Kalilauge entfernt werden kann. Wie aus den später folgenden Analysen hervorgeht, sind die so erhaltenen Kristalle ein Zirkoniumsilicid von der Zusammensetzung $ZrSi_2$. Sie enthalten jedoch noch immer zirka 2 bis 3·6 % Aluminium. Ich suchte für die Anwesenheit des Aluminiums eine ähnliche Erklärung wie gelegentlich meiner Untersuchung über das Thoriumsilicid. In diesem Falle

[1] Kühne J., Chem. Soc., *86*, 331 (1904), u. Holleman, R. T., Pays-Bas, *23*, 381, (1904).

Digitized by Google

konnte ich zeigen, daß sich stets neben dem Silicide $ThSi_2$ auch eine Legierung $ThAl_3$ bilde, deren Kristalle leicht von denen des Silicides zu unterscheiden waren.

Nun wurde bereits eine Zirkoniumaluminiumlegierung $ZrAl_2$ von Wedekind[1] beschrieben, die gleichfalls in Salzsäure und Kalilauge unlöslich ist, sich also durch diese Reagenzien nicht von dem Silicid trennen läßt. Bei der mikroskopischen Untersuchung meines Präparates ließen sich zwischen den flachen Prismen des Silicides auch quadratische Lamellen erkennen, die für die von Wedekind beschriebene Legierung charakteristisch sind. Ich habe diese Legierung auch dargestellt und werde auf sie noch später zu sprechen kommen, da ich glaube, ihr eine andere Zusammensetzung zuschreiben zu müssen, als es Wedekind getan hat.

Zur Darstellung des Silicides nach dem aluminothermischen Verfahren arbeitete ich in folgender Weise: 180 *g* reinsten, eisenfreien Quarzsandes wurden mit 20 *g* Zirkoniumoxyd, 250 *g* Schwefelpulver und 200 *g* feinem Aluminiumgrieß vermischt, in einen hessischen Tontiegel gefüllt, mit Magnesiumpulver überdeckt und dann die Masse durch Zündkirschen zur Entzündung gebracht. Hiebei erhitzte sich der Schmelzfluß zur Weißglut und das Silicium sammelte sich, vermischt mit dem gebildeten Silicid, am Boden des Tiegels an. Nach dem Erkalten konnte der spröde Siliciumregulus, der nur wenig Aluminium enthielt, leicht von dem äußerlich anhaftenden Aluminiumsulfid befreit werden. Der Regulus wurde zerschlagen und abwechselnd mit Salzsäure und 10prozentiger Kalilauge auf dem Wasserbade behandelt. Aluminium und Silicium lösten sich auf und es hinterblieb das Silicid, welches absolut identisch ist, sowohl was chemisch-analytischen als kristallographischen Befund betrifft, mit dem im Perrotofen erhaltenen. Nur enthält es weit weniger Aluminium als das letztere.

Physikalische Eigenschaften: Das Zirkoniumsilicid besitzt helleisengraue Farbe. Die nach der ersten Methode dargestellten Kristalle, die also aus einem großen Überschusse von Aluminium erhalten wurden, sind blätterig und zeigen

[1] Zeitschr. f. Elektroch., *10*, 331 (1904).


Digitized by Google

hohen Metallglanz, während die nach dem zweiten Verfahren erhaltenen wohl kleiner, aber derber sind.

Herr Dr. Anton Gareiss, Assistent am hiesigen mineralogischen Universitätsinstitute, dem ich von jedem der Präparate eine Probe unter der Bezeichnung $ZrSi_2$ (I.) und $ZrSi_2$ (II.) zur kristallographischen Untersuchung übergab, teilt mir folgenden Befund mit: »Das Silicid $ZrSi_2$ (I.) kristallisiert in rhombischen Säulchen mit einem Prisma von 53° 30′ und dem Längsflächenpaar, an den Enden meist von einem Quer- und einem Längsdoma begrenzt. Eine völlige kristallographische Bestimmung war infolge der Kleinheit dieser Flächen nicht zu erreichen.

Die Substanz besitzt beinahe Flußspathärte.

Silicid $ZrSi_2$ (II.). An diesen winzigen sechsseitigen Säulchen wurde die Prismenzone gemessen und völlige Übereinstimmung dieser Winkelelemente mit denen der Prismenzone des Silicides $ZrSi_2$ (I.) gefunden.

Ebenso ist die Härte die gleiche.«

Ich benütze die Gelegenheit, um meinem Kollegen Dr. Gareiss auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Das spezifische Gewicht ist bei 22° C. = 4·88.

Chemische Eigenschaften: Das Silicid verändert sich an der Luft nicht, auch nicht wenn die Kristalle auf einem Platinblech in der Bunsenflamme erhitzt werden. Zu feinem Pulver zerrieben, verbrennt es hingegen beim Erhitzen unter lebhaftem Aufglühen und hinterläßt einen graubraunen Rückstand, der bei längerer Erhitzungsdauer allmählich stellenweise weiß wird. Löst man ihn in Flußsäure auf, so hinterläßt er ein unlösliches braunes Pulver, welches bei Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure unter Entwicklung nitroser Dämpfe in Lösung geht. Da das Silicid in Flußsäure löslich ist, so kann das braune Pulver nur Silicium sein, welches bei der Verbrennung in Freiheit gesetzt worden ist, worauf auch der Umstand hindeutet, daß die Salpeter-Flußsäurelösung desselben ohne Rückstand flüchtig ist.

In reiner Sauerstoffathmosphäre verbrennt es mit lebhaftem Glanze und der Rückstand färbt sich rasch weiß.

Digitized by Google

Fluor wirkt bei gelindem Anwärmen unter Feuererscheinung ein, indem flüchtiges Siliciumfluorid und Zirkoniumfluorid entstehen, welch letzteres aber sofort in unlösliches Oxyd zersetzt wird.

Im Chlorstrom verbrennt das Silicid unter Aufglühen bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur, desgleichen, aber ohne Feuererscheinung, in Brom und Jod, die man mittels eines Wasserstoffstromes über das erhitzte Produkt leitet.

Es ist in allen anorganischen Säuren bis auf Flußsäure unlöslich. Selbst Königswasser ist ohne Einwirkung. In Flußsäure löst sich das Silicid glatt ohne Rückstand unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf.

Lösungen von Alkali zu 10 bis 20% KOH oder NaOH greifen selbst in der Wärme das Silicid nicht an, wohl aber wird es in heftiger Weise von schmelzendem Natriumhydroxyd zersetzt.

Mit Kaliumbisulfat kann das feingepulverte Silicid bis auf Rotglut erhitzt werden, ohne alteriert zu werden.

Analyse: Zur Analyse konnten zwei Eigenschaften des Silicides verwendet werden, nämlich seine Zersetzung durch schmelzendes Alkali und die Auflösung in reiner Flußsäure. Bei Anwendung letzterer Methode konnte das Silicium selbstverständlich nur aus der Differenz berechnet werden.

Eine gewogene Menge feinstgepulverten Silicides wurde mit einigen Stückchen reinsten Natriumhydrates e natrio in einen Silbertiegel gebracht und um die Reaktion zu mäßigen, das Gemisch beider mit einigen Tropfen Wasser durchfeuchtet. Die Aufschließung ließ sich leicht bei einer unter Rotglut liegenden Temperatur bewerkstelligen. Die wässerige Lösung der vollkommen weißen Schmelze wurde mit viel Salzsäure zur Trockne gedampft und der Abdampfrückstand durch einige Stunden bei 120° getrocknet. Die quantitative Trennung der Kieselsäure und des Zirkoniums bereitet nun große Schwierigkeiten. Löst man den Trockenrückstand in ziemlich starker Salzsäure auf, so bleibt stets etwas Zirkoniumoxyd ungelöst bei der Kieselsäure zurück, während andrerseits etwas Kieselsäure in Lösung geht, die dann gleichzeitig mit dem Zirkonium mittels Ammoniak niedergeschlagen wird. Deshalb wurde die

Digitized by Google

Kieselsäure nach der Wägung mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und der verbleibende Rückstand durch starkes Glühen in Oxyd übergeführt und gewogen. Ebenso wurde mit der Hauptmenge des gemeinsam mit dem vorhandenen Aluminium mittels Ammoniak gefällten Zirkonoxydes verfahren. Die Summe der Gewichtsverluste gab die Menge der vorhandenen Kieselsäure. Das Zirkonoxyd wurde dann nochmals durch Schwefelsäure in Lösung gebracht und darin mittels überschüssiger Natronlauge die Trennung von Zirkonium und Aluminium bewirkt; da sich herausstellte, daß die Trennung nicht gut gelingt, wenn beide Substanzen in Form von Sulfaten vorliegen, so empfiehlt es sich, dieselben in Chloride überzuführen, was durch Ausfällung mit Ammoniak und Auflösung des Hydratgemisches in Salzsäure leicht gelingt.

Wurde die Auflösung des Silicides durch Flußsäure bewirkt, so konnten die Chloride durch wiederholtes Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure aus den Fluoriden erhalten werden.

Die so ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

I.
1. 0·2537 *g* Substanz gaben 0·2100 *g* ZrO_2, 0·1977 *g* SiO_2 und 0·0122 *g* Al_2O_3.
2. 0·2641 *g* Substanz gaben 0·2223 *g* ZrO_2, 0·1914 *g* SiO_2 und 0·0177 *g* Al_2O_3.

II.
3. 0·2907 *g* Substanz gaben 0·2430 *g* ZrO_2 und 0·2361 *g* SiO_2 sowie Spuren Al_2O_3.
4. 0·2831 *g* Substanz gaben, in Flußsäure gelöst, 0·2374 *g* ZrO_2 und Spuren Al_2O_3.

In 100 Teilen:

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $ZrSi_2$
Zr	61·2	62·2	61·8	62 0	61·5
Si	36·6	34·1	38·2	—	38·5
Al	2·5	3·5	Spuren	Spuren	

Auf Grund dieser Analysen ergibt sich die Zusammensetzung des beschriebenen Zirkoniumsilicides, entsprechend der Formel $ZrSi_2$.

Digitized by Google

Da der Gehalt an Aluminium ohne sichtbare Ursache wechselt, d. h. sowohl wenn man den Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholt als auch wenn man die Gewichtsverhältnisse der reagierenden Substanzen variiert, so ist wohl die Annahme vollberechtigt, daß, wenigstens in diesem Falle, nicht, wie es Vigouroux[1] als allgemein annimmt, eine einheitliche Verbindung von Zirkonium, Aluminium und Silicium, ein sogenanntes Silicoaluminid vorliege, sondern daß vielmehr dem Silicid ein wenig einer kristallisierten Zirkoniumaluminiumverbindung beigemischt sei: Letztere bildet sich ja immer, wenn man Zirkoniumkaliumfluorid mit Aluminium reduziert.

Troost[2] hielt die metallisch glänzenden Kristalle, welche bei dieser Reaktion entstehen, für reines Zirkonium. Wedekind[3] aber, der das Zirkonkaliumfluorid mit Aluminium im elektrischen Ofen reduzierte, fand, daß dabei eine kristallisierte Zirkonaluminiumverbindung gebildet werde, der er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung $ZrAl_2$ zuschreibt.

Da ich diese Legierung aus eigener Anschauung kennen lernen wollte, um eventuell ihre Kristalle zwischen denen des Silicids agnoszieren zu können, stellte ich mir sie durch Reduktion des Zirkoniumkaliumfluorides mittels Aluminium dar.

Ich arbeitete zunächst nach der Vorschrift von Troost, indem ich 1 Teil des Doppelfluorides mit 1·5 Teilen Aluminium durch mehrere Stunden in einem mit Retortenkohle geheizten gut ziehenden Windofen erhitzte. Ich erhielt dabei dünne, oft einen Zentimeter messende Kristalle von hohem Metallglanz, die ganz der Beschreibung entsprachen, welche Wedekind in seiner Arbeit über die Zirkonaluminiumlegierung mitgeteilt hat. Dieselben Kristalle erhält man auch, wenn man ein Gemisch des Doppelfluorides mit Aluminiumpulver in einem Kohletiegel während einer Stunde auf die höchste Temperatur des Perrotofens erhitzt.

Durch Behandlung mit Salzsäure auf dem Wasserbade werden die Kristalle von anhaftendem Aluminium befreit. Die

[1] C. r. *141*, 951 (1905).
[2] C. r., *61*, 109 (1865).
[3] Zeitschr. f. Elektroch., *10*, 331 (1904).


Digitized by Google

Behandlung mit Salzsäure darf nicht allzu lange fortgesetzt werden, weil die Legierung sich darin langsam auflöst. Die Kristallblätter zeigen dann genau quadratische Löcher, die in der Richtung der Diagonale aneinander gereiht sind.

Da Wedekind erklärt, daß seine Kristalle absolut identisch sind mit dem Präparat, welches Merck als »Zirkonium metallic. cryst. in Blättchen« in den Handel bringt, so verschaffte ich mir auch dieses. Dasselbe ist ein höchst unreines Produkt, welches nebst den quadratischen Blättchen der Zirkonaluminiumlegierung, schwarzen amorphen sowie weißen, durchsichtigen Partikeln auch die für das Silicid charakteristischen rhombischen Säulchen enthält. Beim Auflösen desselben in Flußsäure bleibt ein unlöslicher Rückstand zurück. Die für Zirkonium und Aluminium gefundenen Zahlen teile ich weiter unten mit.

Wedekind begnügte sich bei der Analyse seiner Verbindung, dieselbe durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure und Glühen des Sulfatgemisches, in die Oxyde der beiden Konstituenten überzuführen und aus der dabei erfolgenden Gewichtszunahme die Zusammensetzung zu berechnen.

Ich habe mein Produkt in der Weise analysiert, daß ich Zirkonium und Aluminium quantitativ voneinander trennte, sei es durch überschüssige Natronlauge oder nach der von Davis[1] angegebenen Methode mittels Natriumjodat.

Die Analysen ergaben mir folgende Zahlen:

1. 0·2542 *g* Legierung, dargestellt nach Troost, gaben 0·1902 *g* ZrO_2 und 0·2063 *g* Al_2O_3.
2. 0·2915 *g* Legierung, dargestellt im Perrotofen, gaben 0·2132 *g* ZrO_2 und 0·2504 *g* Al_2O_3.
3. 0·2608 *g* Merck'sches »Zirkonium« gaben einen nicht gewogenen unlöslichen Rückstand, 0·1727 *g* ZrO_2 und 0·1910 *g* Al_2O_3.

In 100 Teilen:

				Berechnet für	
	1.	2.	3.	$ZrAl_2$	$ZrAl_3$
Zr	55·3	54·05	48·9	62·6	52·6
Al	43·2	45·6	38·9	37·4	47·4

[1] Am. Soc., *11*, 26 (1889).

Digitized by Google

Nach dem Ergebnisse dieser Analysen würde die von mir dargestellte Zirkoniumaluminiumlegierung, die vom kristallographischen Standpunkte aus nach dem Befunde des Dr. Gareiss vollkommen identisch ist mit der von Wedekind beschriebenen, eine der Formel $ZrAl_3$ entsprechende Zusammensetzung haben. Die zweite der von Wedekind gegebenen Analysen stimmt auch besser mit meiner Formel überein als mit der seinigen: 0·1588 *g* Substanz gaben ihm 0·2540 *g* Oxyd; berechnet für $ZrAl_3$ 0·2566 *g* und für $ZrAl_2$ 0·247 *g*.

Daß meine Analysenzahlen nicht scharf auf die von der Formel $ZrAl_3$ verlangten stimmen, dürfte wohl seine Ursache darin haben, daß eine aus einem Schmelzfluß in so großen Blättern kristallisierende Substanz wohl kaum absolut rein zu erhalten ist. Das Merck'sche Präparat ist jedenfalls viel zu unrein, als daß seine Analyse irgend welche Schlußfolgerungen gestatten würde. Berechnet man aber das Verhältnis zwischen Zirkonium und Aluminium in demselben, so gelangt man auch zu Zahlen, die besser mit der Formel $ZrAl_3$ als mit $ZrAl_2$ übereinstimmen; man erhält nämlich für Zr 55·8% und für Al 44·3%.

Bezüglich der Eigenschaften der Legierung habe ich dem bereits von anderer Seite Mitgeteilten nichts hinzuzufügen, als daß ich nochmals wiederhole, daß dieselbe in Salzsäure bei andauernder Einwirkung löslich ist.

Titansilicid.

Darstellung: Das Titansilicid stellte ich dar mit Hilfe des aluminothermischen Verfahrens, welches mir schon zur Bereitung des Zirkoniumsilicides gedient hatte. Die Mischungsverhältnisse waren folgende: 180 *g* reinster Quarzsand, 250 *g* Schwefel, 45 *g* Titankaliumfluorid und 200 *g* Aluminiumgrieß. Der Versuch ging sehr glatt von statten und ich erhielt einen Regulus, der nebst dem kristallisierten Silicid sehr viel Silicium und wenig Aluminium enthielt. Durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Kalilauge in der Wärme wurden Aluminium und Silicium entfernt. Zehnprozentige Kalilauge greift das Silicid langsam an, weshalb es sich empfiehlt, verdünntere Lauge anzuwenden und dieselbe nicht

Digitized by Google

allzu lange einwirken zu lassen. Um zu prüfen, ob schon alles freie Silicium entfernt ist, löst man eine Probe des Silicides in Flußsäure auf. Ist dieselbe ohne Rückstand löslich, so kann man sicher sein, daß kein ungebundenes Silicium mehr vorhanden ist, denn, wie ich mich überzeugte, entsteht bei dieser Reaktion die in Flußsäure lösliche Modifikation des Siliciums nicht.

Physikalische Eigenschaften: Das Titansilicid besitzt eisengraue Farbe und kristallisiert nach dem Befunde des Dr. Gareiss »in flachen tetragonalen Pyramiden, die gewöhnlich durch parallele Verwachsung zu Gitterkristallen gruppiert sind«.

Seine Härte ist 4 bis 5.

Das spezifische Gewicht ist bei 22° C. = 4·02.

Chemische Eigenschaften: Es bleibt an der Luft unverändert, oxydiert sich nur sehr langsam beim Erhitzen auf dem Platinblech in der Bunsenflamme, desgleichen im Sauerstoffstrom.

Im Chlorstrom verbrennt es bei einer wenig unter Rotglut liegenden Temperatur. Brom und Jod, über das erhitzte Silicid in einem Wasserstoffstrom geleitet, greifen nur äußerst langsam an.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure sowie Königswasser sind ohne jegliche Einwirkung, Flußsäure hingegen löst es sehr leicht auf.

Schmelzendes Kaliumbisulfat reagiert bei Rotglut mit dem Silicid nicht, wohl aber, und zwar in heftiger Weise, schmelzendes Ätzkali, welches Reagens übrigens auch schon in zehnprozentiger wässeriger Lösung langsam angreift.

Analyse: Zur Analyse versuchte ich zunächst das feingepulverte Silicid mit schmelzendem Ätznatron aufzuschließen, was sich auch, bei Anwendung einiger Vorsicht, leicht bewerkstelligen ließ. Allein, wenn man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure auf dem Wasserbade eindampfte und dasselbe durch einige Zeit trocknete, so wurde stets ein großer Teil des Titans in unlösliche Titansäure verwandelt, die sich in so feiner Verteilung befand, daß sie immer durchs Filter ging. Da ich die Unmöglichkeit einsah, auf diese Weise eine scharfe Trennung

Digitized by Google

von Titan und Silicium zu erreichen, welche zu je zirka 50% vorhanden waren, begnügte ich mich, in der flußsauren Lösung des Silicides das Titan nebst den etwa vorhandenen Verunreinigungen zu bestimmen und das Silicium aus der Differenz zu berechnen.

Zu diesem Zwecke wurde die Lösung des Silicides in Flußsäure mit Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser gelöst und das Titan von Aluminium nach der Methode von Gooch[1] mittels Essigsäure und Natriumacetat getrennt.

Diese Analysenmethode ist zulässig, da ich nachweisen konnte, daß das Silicid außer seinen Konstituenten und den Spuren Aluminium keine weiteren Bestandteile enthält. Wurde nämlich das Titan gemeinsam mit Aluminium durch Ammoniak ausgefällt und erst nach nochmaliger Auflösung getrennt, so hinterließ das erste ammoniakalische Filtrat beim Eindampfen und Glühen keinerlei Rückstand.

Die Analysen gaben folgende Resultate:

1. 0·2046 *g* Silicid gaben 0·1568 *g* TiO_2 und 0·0026 *g* Al_2O_3.
2. 0·2939 *g* Silicid gaben 0·2245 *g* TiO_2 und Spuren Aluminiumoxyd.

In 100 Teilen:

	1.	2.	Berechnet für $TiSi_2$
Ti	45·9	45·9	45·8
Si	—	—	54·2
Al	0·67	Spur	

Das beschriebene Titansilicid hat demnach eine der Formel $TiSi_2$ entsprechende Zusammensetzung.

Zusammenfassung.

Durch Reduktion eines Gemisches von Zirkonkaliumfluorid und Kaliumfluorsilicat mittels Aluminium bei zirka 1200° erhält man ein Zirkonsilicid $ZrSi_2$, kristallisierend in rhombischen Säulchen.

[1] Zeitschr. f. anal. Chem., *26*, 242 (1887).

Digitized by Google

Das gleiche Silicid bildet sich, wenn man auf aluminothermischem Wege Zirkonoxyd in Gegenwart von Quarzsand und Schwefel mittels Aluminiumgrieß reduziert.

Erhitzt man ein Gemenge von Zirkonkaliumfluorid und Aluminium durch längere Zeit auf 1200°, so entsteht eine in quadratischen Blättchen kristallisierende Zirkoniumaluminiumlegierung von der Zusammensetzung $ZrAl_3$.

Nach demselben aluminothermischen Verfahren, das zur Darstellung des Zirkoniumsilicides geführt hat, kann man ein Titansilicid gewinnen, das der Formel $TiSi_2$ entspricht und das in tetragonalen Pyramiden kristallisiert.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über disubstituierte Acetessig- und Malonsäureester

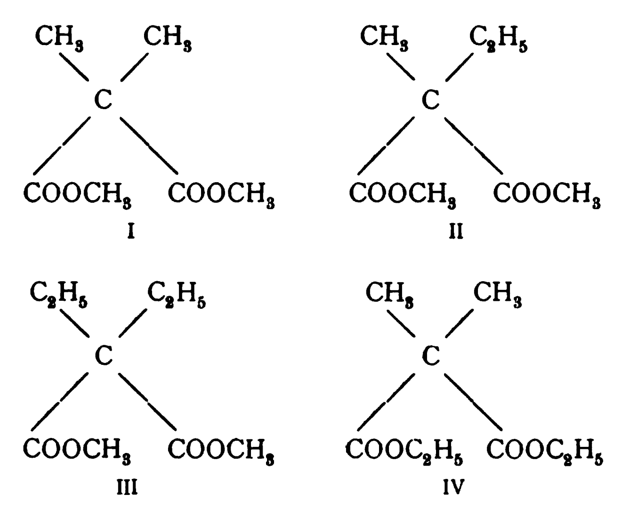
von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1906.)

Beim Studium der Einwirkung von Ammoniak auf dialkylierte Malonsäureester hatte ich gefunden,[1] daß während Dimethylmalonsäuredimethylester (I) und Methyläthylmalon-



säuremethylester (II) durch wässeriges Ammoniak leicht in die entsprechenden Diamide übergeführt werden können, der Diäthylmalonsäuremethylester (III) ebensowenig wie der Dimethylmalonsäureäthylester (IV) angegriffen wird.

---

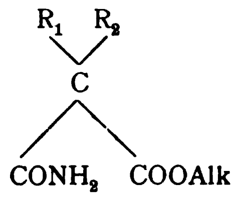
[1] Monatshefte für Chemie, *27*, p. 31 (1906); Berl., Ber. *39*, p. 198 (1906).

Digitized by Google

Diese interessanten und überraschenden Beobachtungen wurden nach verschiedenen Richtungen in der Absicht weitergeführt, näheren Einblick in die Stabilitätsverhältnisse derartiger Systeme vom Typus:

R_1 R_2
\ /
C
/ \
R_3 COO Alk

zu gewinnen. Denn daß auch Substanzen, bei denen R_3 nicht wie bei den Malonsäurederivaten die Gruppe COOAlk bedeutet, sich analog verhalten werden, war aus der Beobachtung zu erschließen, daß als Zwischenstufen der Reaktion die Amidosäureester



beobachtet wurden.

Es wurde daher zuerst die

I. Einwirkung von Ammoniak auf Dialkylacetessigester

studiert.

Daß

Diäthylacetessigester

CH_3
|
C_2H_5 CO C_2H_5
\ | /
C
|
$COOC_2H_5$

durch Ammoniak nicht umgewandelt wird, ist schon lange bekannt[1] und auch von mir wieder konstatiert worden. Der Ester

---

[1] Conrad und Epstein, Ber. *20*, 3056 (1887). — Peters, Ann. *257*, 352 (1890).

Digitized by Google

wird auch bei wochenlangem Schütteln mit konzentriertem Ammoniak nicht merklich gelöst, nur ein geringer Teil wird zum unbeständigen Ammonsalze verseift.

Vollkommen anders verhält sich der

Dimethylacetessigsäuremethylester

```
       CH3
        |
  CH3  CO  CH3
     \  |  /
        C
        |
     COOCH3
```

Derselbe löst sich in viel Ammoniak in wenigen Sekunden beim Umschütteln vollkommen auf. Dampft man nach 12 Stunden ein, so erstarrt der Rückstand zu einer farblosen Kristallmasse. Aus heißem Benzol umkristallisiert, bildet das Produkt ein bei 117 bis 119° schmelzendes Pulver, das, aus heißem Methylalkohol und nochmals aus Wasser umkristallisiert, schöne Kristalle von konstantem Schmelzpunkt 120/121° bildet.

Sehr leicht löslich in warmem, mäßig in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem 96prozentigem Alkohol oder Benzol.

Eine Stickstoffbestimmung bewies das erwartete Vorliegen des Dimethylacetessigsäureamids

```
       CH3
        |
  CH3  CO  CH3
     \  |  /
        C
        |
      CONH2
```

0·2104 *g* gaben 21·2 cm^3 N bei 740·5 *mm* *b* und $t = 18°$.

In 100 Teilen:

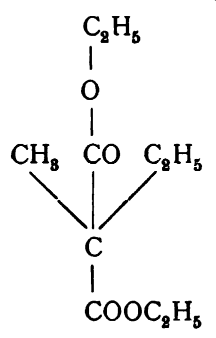
	Berechnet	Gefunden
N.........	10·9	11·2

Digitized by Google

Methyläthylacetessigsäureäthylester

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_3 & \\
 & | & \\
CH_3 & CO & C_2H_5 \\
 & \diagdown | \diagup & \\
 & C & \\
 & | & \\
 & COOC_2H_5 &
\end{array}
$$

Die Untersuchung des Verhaltens dieses Esters gegen Ammoniak erschien besonders wichtig, da nicht vorauszusehen war, ob diese Substanz sich dem Methyläthylmalonsäureester



der nicht mit Ammoniak reagiert, entsprechend verhalten werde. Der Versuch lehrte, daß die Gruppe CH_3—CO— der Amidbildung weniger hinderlich ist als die Gruppe C_2H_5OOC, denn der Ester konnte durch andauerndes Schütteln mit Ammoniak zum größten Teile in Amid verwandelt werden.

Dampft man die klar gewordene Lösung auf ein kleines Volum ein, so scheidet die Flüssigkeit, welche unangenehm nach Fettsäuren riecht, schöne Kristalle ab, die in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich sind und auch von Äther und Chloroform leicht aufgenommen werden. Aus verdünnten wässerigen Lösungen erhält man geruchlose, kompakte Kristalle vom Schmelzpunkt 123/124°.

0·2930 *g* gaben 25 cm^3 N bei $t = 14·5°$ und 742 *mm b*.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$	Gefunden
N..........	9·8	9·8

Digitized by Google

Dimethylacetessigsäureäthylester

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3\ \ CO\ \ CH_3 \\ \diagdown\ |\ \diagup \\ C \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Nach vorstehendem war zu erwarten, daß dieser Ester auch das Amid geben werde, was auch, wie gleich betont sei, wirklich der Fall ist.

Unerwartete Schwierigkeiten bereitete indessen die Darstellung des Esters selbst.

Bekanntlich haben verschiedene Forscher, am eingehendsten Peters,[1] gezeigt, daß bei der Einwirkung von Alkoholen auf Ester, zumal bei Gegenwart von Alkali (Natriumalkoholat), wechselseitige Verdrängung von Alkylgruppen stattfinden kann. So hat denn auch Brühl,[2] als er, vom Acetessigester ausgehend, den Dimethylacetessigsäureäthylester darstellen wollte, ausschließlich den Methylester erhalten. Brühl scheint überhaupt nicht im stande gewesen zu sein, diesen Ester, den Frankland und Duppa[3] erstmalig nach ihrem umständlichen Verfahren gewonnen haben, zu bereiten, denn in seiner Untersuchung wird nur der eine verunglückte Darstellungsversuch erwähnt und unter den von ihm in derselben Arbeit in Bezug auf ihr optisches Verhalten untersuchten Substanzen fehlt der Äthylester.

Dagegen begegnen wir in der Literatur wiederholt Angaben, wonach mit Dimethylacetessigester ausgeführte Reaktionen besprochen werden. Die entsprechenden Versuche wurden wohl stets — wie dies zum Teile aus den Arbeiten der betreffenden Autoren selbst hervorgeht — mit einem von der Firma Kahlbaum in den Handel gebrachten Präparate ausgeführt, das trotz der irreführenden Bezeichnung »Dimethylacetessigester« fast reinen Methylester darstellt.

---

[1] Ann. *257,* 353 (1890).

[2] J. pr. *[2]50,* 130 (1894).

[3] Ann. *138,* 328 (1866).

Digitized by Google

Es wäre **dementsprechend angebracht**, die einschlägigen Versuche zu revidieren.

Die Darstellung des wirklichen Dimethylacetessigesters muß in zwei Etappen vorgenommen werden. Erst wird Acetessigester in absolut äthylalkoholischer Lösung mit einem Moleküle Natriumäthylat und Jodmethyl behandelt und der so erhaltene Methylacetessigester sorgfältig fraktioniert.

Dann trägt man den Monomethylacetessigester in einen großen Überschuß von Äthylalkohol ein, bringt die berechnete Menge verdünnten Äthylates unter Abkühlen hinzu und setzt langsam eine Mischung von etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl mit absolutem Äthylalkohol hinzu, wobei die Reaktionswärme den Siedepunkt des Jodmethyls nicht erreichen soll, was durch Kühlen mit Wasser leicht erreicht wird. Ist alles Jodmethyl eingetragen, so läßt man noch 12 Stunden stehen, fügt, falls die Flüssigkeit noch nicht neutral geworden ist, noch etwas Jodmethyl hinzu, läßt noch einige Stunden stehen und destilliert alsbald die Hauptmenge des Alkohols und das Jodmethyl ab; dabei wird die Umsetzung vollendet und der nunmehr mittels Wasser abgeschiedene Ester hat sofort den richtigen Siedepunkt 180° bis 184° des Dimethylacetessigsäureäthylesters. Nach nochmaligem Fraktionieren erhält man ein fast ganz reines, bei 182 bis 183° destillierendes Produkt.

In Ammoniak löst sich der Ester rasch auf und liefert dasselbe bei 120/121° schmelzende Amid, das der Methylester gegeben hatte (Mischungsschmelzpunkt).

Diäthylacetessigsäuremethylester

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ C_2H_5 & & CO & & C_2H_5 \\ & \diagdown & | & \diagup & \\ & & C & & \\ & & | & & \\ & & COOCH_3 & & \end{array}$$

Der Ester wurde nach der Peters'schen Methode durch Stehenlassen von Diäthylacetessigester mit Methylalkohol und

Digitized by Google

geringen Mengen Alkoholat gewonnen und als konstant bei 207° siedendes Öl erhalten

Er löst sich auch bei andauerndem Schütteln nur teilweise in Ammoniak. Nach 14tägiger Digestion ergab das eingedampfte Reaktionsprodukt nur einen geringen harzigen Rückstand, der auf Kalizusatz schon in der Kälte Ammoniak entwickelte. Es war also keine Amidbildung, sondern nur partielle Verseifung eingetreten.

Faßt man die mit den substituierten Acetessigestern gemachten Versuche zusammen, so kommt man zu dem Ergebnisse, daß das System

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ R_1 & CO & R_2 \\ \diagdown & | & \diagup \\ & C & \\ & | & \\ & COOAlk & \end{array}$$

dann Amid liefert, wenn mindestens eine Methylgruppe im Kern vorhanden ist; dabei ist es für die Reaktion gleichgültig, ob ein Äthyl- oder Methylester vorliegt.

Noch leichter erfolgt natürlich die Umsetzung, wenn eines der Radikale Wasserstoff ist.

Monoäthylacetessigester und Monoäthylacetessigsäuremethylester lösen sich in viel Ammoniak nahezu sofort auf; man erhält, wenn man nach einigen Stunden eindampft, einen kristallinischen Rückstand, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol lange, farblose, feine Nadeln bildet, die, nochmals aus Alkohol gereinigt, konstant bei 95° bis 96° schmelzen. Leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, sehr schwer in kaltem, leicht in heißem Benzol.

Immerhin läßt sich zwischen Methyl- und Äthylester ein Unterschied konstatieren, indem, wenn man weniger Ammoniak (etwa das zehnfache Volumen) nimmt, im ersteren Falle gar keine, dagegen beim Äthylester namhafte Mengen von Aminoäthylkrotonsäureester entstehen.

Auch wenn das substituierende Radikal bedeutend größer ist, gelingt die Amidbildung außerordentlich leicht.

Digitized by Google

So konnte Benzylacetessigester innerhalb zweier Tage vollständig in das bei 150 bis 151° schmelzende Amid

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ H-C-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

übergeführt werden.

Benzylmethylacetessigester dagegen, für den ich den korrigierten Siedepunkt 291 bis 293° fand, war nach zwei Tagen noch nicht umgesetzt. Nach sechs Tagen war indessen auch dieser Ester vollkommen in Lösung gegangen. Der eingedampfte Rückstand erwies sich als zum Teile aus Ammonsalz, zum größeren Teile als aus einer schönkristallisierenden Substanz bestehend, die erst in der Hitze Ammoniak abspaltet und zuerst als das Methylbenzylacetessigsäureamid angesehen wurde.

Eine Stickstoffbestimmung indes, die einen viel zu hohen Wert (8·5%) lieferte, und der auffallend niedere Schmelzpunkt — 109° — der aus wenig heißem Wasser in schönen Nadeln erhaltenen Substanz ließen vermuten, daß das hypothetische Acetessigsäurederivat unter dem Einflusse des Ammoniaks nach der Gleichung

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3-C-CH_2-C_6H_5 \\ | \\ CONH_2 \end{array} + NH_4OH = CH_3COONH_4 + CH_3-\begin{array}{c} H \\ | \\ C \\ | \\ CONH_2 \end{array}-CH_2-C_6H_5$$

in das entsprechende Essigsäurederivat übergegangen sei. Es wurde daher Methylbenzylacetessigester verseift, die entstehende Methylbenzylessigsäure fraktioniert — wobei der

Digitized by Google

Siedepunkt 275 bis 277° beobachtet wurde — und daraus mittels Thionylchlorids das schon auf anderem Wege erhaltene Methylbenzylacetamid als bei 109° schmelzende Substanz erhalten, die durch direkten Vergleich, Löslichkeitsverhältnisse und Mischungsschmelzpunkt sich mit obiger Substanz als völlig identisch erwies.

Die hier konstatierte leichte Abspaltbarkeit des Acetylrestes ist sehr bemerkenswert, zumal wenn man bedenkt, daß Dimethyl- und Methyläthylacetessigester[1] im wesentlichen in die entsprechenden Amide verwandelbar sind. Es wird dieser Erscheinung noch näher nachgegangen werden.

II. Einwirkung von Ammoniak auf höher substituierte Malonsäureester.

Zunächst gelangte die negativ substituierte

Diallylmalonsäure

$$\begin{array}{c} CH_2{=}CH{-}CH_2 \quad CH_2{-}CH{=}CH_2 \\ \diagdown \;\; \diagup \\ C \\ \diagup \;\; \diagdown \\ COOH \quad COOH \end{array}$$

zur Untersuchung.

Der Diäthylester reagierte auch nach wochenlangem Schütteln nicht mit Ammoniak.

Der noch nicht beschriebene Dimethylester wurde durch mehrstündiges Kochen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure als schwach birnenartig riechendes Öl vom Siedepunkt 235° (korr.) erhalten.

Er löst sich langsam in Ammoniak. Nach fünftägigem Schütteln wurde eingedampft und die langsam ausfallenden Kristalle von der zähen Mutterlauge abgesaugt. Das sirupöse Filtrat gab nach weiterer Einwirkung von Ammoniak noch reichliche Mengen von Kristallen. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser schmolzen letztere bei 201 bis 202°, gaben die Biuretreaktion und entfärbten Sodapermanganatlösung

[1] Der weiter oben erwähnte Fettsäuregeruch deutet darauf hin, daß auch dort als Nebenreaktion die »Säurespaltung« stattfindet.


Digitized by Google

momentan. Dadurch sowie durch eine Stickstoffbestimmung wurde die Substanz als Diallylmalonsäureamid charakterisiert.

0·168 *g* gaben bei $t = 21°$ und 740 *mm b* 23·3 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N..........	15·4	15·6

Die Mutterlauge vom Amid gab, mit Kali versetzt, schon in der Kälte Ammoniakreaktion; somit geht neben der Amidbildung gleichzeitig Verseifung einher.

Methylpropylmalonsäureester und Ammoniak.

Der Äthylester reagierte, wie vorauszusehen war, nicht.

Die Darstellung des noch nicht beschriebenen Dimethylesters erfolgte ebenso, wie bei der Diallylverbindung angegeben. Der Ester siedet bei 206° bis 209° (Therm. i. D.), er riecht, je reiner er ist, um so schwächer, etwa wie *Ruta graveolens*.

Mit Ammoniak geschüttelt, löst er sich nach einigen Stunden. Das Reaktionsprodukt, aus siedendem Wasser wiederholt umkristallisiert, schmilzt bei 182°. Das eingedampfte Filtrat enthielt neben unverändertem Neutralester und Ammonsalz ein bei 67° schmelzendes sublimierbares Produkt, offenbar Amidosäureester.

Die Analyse des Methylpropylmalonsäurediamids lieferte den erwarteten Zahlenwert.

0·2080 *g* gaben bei $t = 19°$ und 749 *mm b* 32·5 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N..........	17·7	17·7

Benzylmalonsäurediäthylester

reagiert sehr rasch. Schon nach mehrstündigem Schütteln war das Öl, ohne in Lösung zu gehen, in einen Kristallbrei ver-

Digitized by Google

wandelt. Nach zwei Tagen wurde das Amid abgesaugt; Schmelzpunkt: 225°.

Methylbenzylmalonsäurediäthylester

konnte dagegen nicht zur Umsetzung gebracht werden. Nach 14 Tagen gab die eingeengte Flüssigkeit noch keine Biuretreaktion.

Methylbenzylmalonsäuredimethylester.

Diese bisher noch unbekannte Substanz ist durch eminente Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Die Darstellung erfolgte in üblicher Weise mittels Schwefelsäure und Methylalkohol.

Der Ester bildet, aus Äther umkristallisiert, große Tafeln vom Schmelzpunkt 63° und angenehmem Geruche.

Durch Lösen in Alkohol und Eingießen in viel Ammoniak wurde der Körper zur feinen Verteilung gebracht. Nach mehrstündigem intensiven Schütteln trat klare Lösung ein. Nach weiteren 48 Stunden wurde konzentriert. Beim Stehenlassen schieden sich nunmehr langsam matte, weiße, büschelig gruppierte Nadeln aus, die, einmal ausgefallen, in Wasser schwer löslich sind.

Nach dem Umkristallisieren aus Wasser bildet das Methylbenzylmalonsäurediamid feine, büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 202/203°. Das Filtrat enthält noch weitere Mengen des Diamids (Biuretreaktion) und daneben verseiften Ester (Ammoniakreaktion).

III. Untersuchung weiterer Ester auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Ammoniak.

Cetylmalonsäureester.

Reine Cetylmalonsäure[1] wurde in Methylalkohol gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Beim Kochen

---

[1] 0·2288 *g* gaben 0·2265 *g* Wasser und 0·584 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	69·5	69·6
H	11·0	11·0

scheidet sich der in Alkohol schwer lösliche Ester als aufschwimmendes Öl ab, das leicht zum Erstarren gebracht und aus Äther umkristallisiert werden kann. Schmelzpunkt 44°.

0·210 *g* gaben 0·269 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	17·4	16·9

In üblicher Weise mit Ammoniak digeriert, blieb der Ester wochenlang unverändert; die Flüssigkeit zeigte auch keine Biuretreaktion.

Somit ist durch den Eintritt des großen Cetylradikals die Reaktionsfähigkeit des Malonsäureesters schon bei einfacher Substitution aufgehoben.

Triphenylessigsäuremethylester

$$(C_6H_5)(C_6H_5)(C_6H_5)C \cdot COOCH_3$$

Diese Substanz hat bereits V. Meyer unter den Händen gehabt, aber nicht beschrieben.

Der Ester, dessen Bildung durch saure Esterifizierung partiell behindert ist, kann mit quantitativer Ausbeute durch Einwirkenlassen von ätherischer Diazomethanlösung auf in Methylalkohol suspendierte Triphenylessigsäure erhalten werden. Da Ester und Säure in Äther schwer löslich sind, ist dabei intensives Rühren der Flüssigkeit und Anwendung von überschüssigem Diazomethan notwendig.

Der Ester sieht der freien Säure sehr ähnlich. Aus Methylalkohol umkristallisiert schmilzt er bei 182°.

0·188 *g* gaben 0·142 *g* Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	10·3	10·0

Wegen seiner Schwerlöslichkeit wurde der Ester im Einschlußrohre mit wässerigem Ammoniak erhitzt. Sechzehnstündiges Erhitzen auf 120° war ohne Einwirkung. Bei 180° trat Explosion ein.

Digitized by Google

Prolongierte Einwirkung von Ammoniak auf Diäthylmalonsäurediäthylester.

Läßt man Diäthylmalonsäurediäthylester während mehrerer Monate mit konzentriertem Ammoniak in Berührung, so geht er endlich in Lösung. Dampft man die klare Flüssigkeit ein, so beobachtet man indessen, daß sich wieder Öltröpfchen abscheiden, die sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigen.

Schließlich bleibt ein sirupöser Rückstand, der beim Trocknen Diäthylester abgibt und schließlich fast vollkommen in diäthylmalonsaures Ammon übergeht.

Dieses merkwürdige Verhalten der Substanz erklärt sich aus der Labilität der asymmetrischen Derivate der Malonsäuren. Das Ammonsalz des sauren Esters geht beim Erwärmen nach der Gleichung

$$2\ \underset{C_2H_5\quad COONH_4}{\overset{C_2H_5\quad COOC_2H_5}{C}} = \underset{C_2H_5\quad COOC_2H_5}{\overset{C_2H_5\quad COOC_2H_5}{C}} + \underset{C_2H_5\quad COONH_4}{\overset{C_2H_5\quad COONH_4}{C}}$$

in ein Gemisch gleicher Moleküle Neutralester und Neutralsalz über.

Diese mangelnde Stabilität habe ich bei zahlreichen Versuchen, saure Ester der substituierten Malonsäuren darzustellen, kennen gelernt. So ist es mir nicht gelungen, aus den Kali- oder Ammonsalzen ein saures Silbersalz oder aus den Alkalisalzen mit Jodalkyl oder Dimethylsulfat dergleichen Derivate zu erhalten; stets bildet sich ein Gemisch von Neutralester und freier Säure. Ebenso vergeblich waren bisher meine Bemühungen, durch partielle Verseifung saure Ester der Dimethyl- oder Diäthylmalonsäure in irgend beträchtlicherer Menge zu erhalten, was mit den eben publizierten Beobachtungen Crichton's[1] übereinstimmt, welcher angibt, daß die Halbverseifung des Dipropylmalonsäurediäthylesters leicht gelinge »thus differing from the dimethyl and diäthyl compounds«.

---

[1] Soc. 89, 929 (1906).

Digitized by Google

Es wird indessen doch notwendig sein, um vorliegende Untersuchungen fortzuführen, die einschlägigen Versuche wieder aufzugreifen.

Anhang: Über die Verseifungskonstante des Dimethylacetessigesters.

Wie weiter oben ausgeführt, ergibt sich die Notwendigkeit, jene Arbeiten, bei denen käuflicher Dimethylacetessigester verwendet wurde, nachzuprüfen, da dieses Produkt fast ausschließlich aus Methylester besteht.

Um dies zu erhärten, wurde aus reinem Acetessigsäuremethylester mittels Jodmethyl und Natriummethylatlösung reiner Dimethylacetessigsäuremethylester bereitet und dessen Verseifungsgeschwindigkeit bestimmt.[1] Die so erhaltene Geschwindigkeitskonstante $K = 2·25$ entspricht der von H. Goldschmidt und Oslan[2] mit einem von Kahlbaum bezogenen Präparate für »Dimethylacetessigsäureäthylester« gefundenen Werte $K = 2·85$ so ziemlich. Der wahre Äthylester hat, wie Herr Wagner fand, eine viel kleinere Konstante, ungefähr $K = 0·76$; die entsprechenden Versuche werden mit noch sorgfältiger gereinigtem Ester wiederholt werden.

Die für meinen Dimethylacetessigsäuremethylester gefundenen Daten sind die folgenden:

Konzentration des Natrons: $b = 0·01183$.

Konzentration des Esters: $a = 0·00930$.

$T = 25·0°$.

t	$b-x$	x	$a-x$	K
5′08″	0·01065	0·00118	0·00812	2·35
11′34″	0·00951	232	698	2·34
21′14″	0·00846	337	593	2·14
35′21″	0·00713	470	460	2·21
63′56″	0·00570	613	317	2·14
102′09″	0·00447	736	194	2·30
			Mittel....	2·25

[1] Die angegebenen Messungen hatte Herr Prof. Dr. V. Rothmund die Güte in seinem Institute durch Herrn Karl Wagner ausführen zu lassen. Beiden Herren danke ich hiefür aufs beste.

[2] Ber. *33*, 1151 (1900).

Digitized by Google

Die Darstellung von β-Glykolen aus Aldolen durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen

von

Adolf Franke und **Moritz Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1906.)

Vor ungefähr zwei Jahren haben wir über die Einwirkung des Magnesiumäthyljodides auf das Formisobutyraldol[1] berichtet und gezeigt, daß hiebei neben einem Produkt von dem wir vermuteten, daß es das Glykol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH.C_2H_5 \end{matrix}$$

wenn auch in verunreinigter Form darstellt, der Oxypivalinsäureester des 2,2-Dimethyl-Propan-1,3-diols entsteht, indem zwei Moleküle Aldol die Esterkondensation erleiden. Unsere damaligen Versuche waren in der Absicht ausgeführt, von dem Formisobutyraldol ausgehend, durch Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen zu den Fossek'schen Glykolen zu gelangen und so einen Beitrag für die von Lieben[2] auf Grund der Arbeiten seiner Schüler gegebene Deutung der Struktur dieser Glykole zu liefern. Bei unseren ersten Versuchen hatten wir auf ein Molekül des Aldols ein Molekül Magnesiumäthyljodid verwendet; doch ist dies nur die Hälfte der erforderlichen

[1] Monatshefte für Chemie, 1904; 865.

[2] Monatshefte 1896; 68.

Digitized by Google

Menge, da Hydroxylgruppen enthaltende Körper auf ein Hydroxyl ein Molekül Magnesiumalkyljodid unter Abspaltung des entsprechenden Kohlenwasserstoffes verbrauchen:

$$RO\boxed{H + Alk} \cdot MgJ = ROMgJ + AlkH$$

Es war daher notwendig, unsere früheren Versuche unter Anwendung von zwei Molekülen Magnesiumäthyljodid zu wiederholen. Wir hofften, daß es so gelingen werde, das 2, 2-Dimethyl-Pentan-1, 3-diol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2OH \atop \quad | \atop \quad CHO \quad \xrightarrow[2\ MgJC_2H_5]{} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2OH \atop \quad | \atop \quad CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

in reiner Form zu erhalten. Doch hat die Untersuchung der Reaktionsprodukte gezeigt, daß wiederum Ester entsteht und daß das sorgfältig gereinigte bei mehreren derartigen Versuchen erhaltene Glykol bei der Analyse keine ganz scharf stimmenden Zahlen lieferte. Indes kann es, wie aus dem experimentellen Teile zu entnehmen ist und im Hinblicke auf die bei der Einwirkung anderer Magnesiumalkylhalogenide auf das Formisobutyraldol erhaltenen Resultate kaum zweifelhaft erscheinen, daß das genannte Glykol wirklich entstanden ist. Wir vermuten, daß die Verunreinigung das durch Reduktion des Formisobutyraldols entstehende Pentaglykol ist.

Bei der Einwirkung des Magnesiummethyljodides auf das Formisobutyraldol sollte das 2,2-Dimethyl-Butan-1,3-diol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2OH \atop \quad | \atop \quad CHOH \cdot CH_3$$

entstehen, das Fossek[1] durch Kondensation von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd mittels alkoholischen Kalis erhalten hat. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt. Hier resultierte ein reiner, mit Fossek's Beschreibung übereinstimmender

[1] Monatshefte für Chemie, 1883, 663; 1890, 383 ff. Die Konstitution dieses Glykols wurde allerdings erst durch Lieben auf Grund der Arbeiten seiner Schüler richtig gedeutet. Monatshefte für Chemie, 1896.

Digitized by Google

Körper. Nennenswerte Mengen Ester hatten in diesem Falle sich nicht gebildet.

Bei der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromides auf das Formisobutyraldol wurde das 2, 2- Dimethyl-1-Phenyl-Propan- 1, 3-diol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CH_2OH \quad \text{mit } C\text{–}CHOH.C_6H_5$$

erhalten, das Fossek durch Kondensation des Isobutyraldehyds mit Benzaldehyd mittels alkoholischen Kalis dargestellt hat.

Unser Produkt stimmte im Schmelzpunkt, Siedepunkt und in allen anderen Eigenschaften mit Fossek's Angaben überein.

Herr Thiel hat ferner die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf das Acetaldol untersucht. Aus Acetaldol und Magnesiummethyljodid wurde das Pentan 2, 4 diol

$$CH_3CHOH.CH_2CHO \underset{2\,MgJCH_3}{\longrightarrow} CH_3CHOH.CH_2CHOH.CH_3$$

in glatter Reaktion erhalten, dessen Darstellung Poray-Koschitz[1] durch Reduktion von Claisens[2] Hydroacetylaceton, also auf einem sehr umständlichen Wege kurz vorher gelungen war. Die von Herrn Thiel beobachteten Eigenschaften seines Glykols stimmen mit der Beschreibung von Poray-Koschitz in allen Stücken überein.

Herr Thiel hat ferner durch Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf das Acetaldol das Hexan-2, 4-diol

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$$

sowie durch Einwirkung von Magnesiumphenyljodid das 1-Phenyl-Butan, 1,3-diol

$$CH_3CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$$

dargestellt.

---

[1] Jahresberichte von Liebig und Kopp 1903, 760.

[2] Ann. d. Chem. 306, 324; Chem. Zentralblatt 1904, I, 1327.

Digitized by Google

Herr Zwieauer hat auf das Propionaldol Magnesiummethyl-, -äthyl- sowie -phenyljodid einwirken lassen. Es wurde so erhalten das 3-Methyl-Hexan 2, 4-diol

$$\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH_3CH_2CHOH\cdot CH\cdot CHO} \xrightarrow{2\,MgJCH_3} CH_3CH_2CHOH.\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}CHOH.CH_3$$

weiterhin das 4-Methyl-Heptan-3, 5-diol

$$CH_3CH_2CHOH\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}.CHOHCH_2CH_3$$

Das 1, Phenyl-2, Methyl-Pentan-1, 3-diol

$$CH_3CH_2CHOH\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}.CHOHC_6H_5$$

konnte Herr Zwieauer leider nicht in analysenreiner Form isolieren.

Überhaupt müssen wir betonen, daß die Reinigung der bei der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf β-Oxyaldehyde entstehenden β-Glykole, wie im voranstehenden bereits erwähnt wurde, jedoch namentlich aus dem nun anschließenden experimentellen Teile ersichtlich ist, in manchen Fällen langwierig und mühevoll ist.

A. Versuche mit dem Formisobutyraldol von Adolf Franke und Moritz Kohn.

I. Formisobutyraldol und Magnesiummethyljodid.

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen zwei Liter fassenden Kolben wurde aus 15 *g* Mg, 88 *g* CH_3J und ungefähr 800 cm^3 Äther, welcher frisch über Natrium destilliert war, Magnesiummethyljodid bereitet (etwas mehr wie 2 Moleküle). Dann wurde eine ätherische Lösung von 25 *g* Formisobutyraldol, welches nach Wessely's Vorschrift bereitet und durch Destillation im Vakuum (Siedepunkt 77° bei 13 *mm*)

Digitized by Google

gereinigt[1] war, tropfenweise zugefügt. Jeder einfallende Tropfen bewirkte die Ausscheidung eines weißen, gallertigen Niederschlages, der sich alsbald unter Gasentwicklung (Methan) im Äther löste. Nach beendeter Reaktion hatte sich am Boden des Kolbens eine kleine Menge eines dicken, schwach gelb gefärbten Öles abgeschieden, der überstehende Äther war farblos.

Die gebildete Magnesiumdoppelverbindung wurde durch Eingießen in mit Eis gekühlte, verdünnte Schwefelsäure zersetzt; dann wurde mit Pottasche abgesättigt und in Schacherl's Extraktionsapparate ausgeäthert. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl ging bei der Destillation unter vermindertem Druck (12 bis 13 *mm*) von 108 bis 111° über (18 *g*), im Kolben blieb sehr wenig zurück. Bei der darauf folgenden Destillation[2] unter gewöhlichem Druck wurde eine kleine Menge Vorlauf abgetrennt und die Hauptmenge in zwei Fraktionen 207 bis 209, 209 bis 210 aufgefangen.

---

[1] Wessely reinigte des Aldol durch Umkristallisieren aus Wasser, wobei große Verluste unvermeidlich sind (Monatshefte für Chemie, 1900).

Völlig rein, in Form von blendend weißen Nadeln erhält man das Aldol, wie wir gefunden haben, durch Umkristallisieren aus Äther. Am vorteilhaftesten dürfte aber die Reinigung durch Destillation im Vakuum sein. Dem Übelstande, daß das Aldol im Kühlrohr erstarrt, konnten wir leicht abhelfen, indem wir ein kurzes, weites Rohr wählten und erst die Vorlage abkühlten.

Übrigens möge hier die folgende Beobachtung Erwähnung finden. Wir hatten reines, aus Äther in Form weißer Nadeln erhaltenes Formisobutyraldol [dessen Reinheit sowohl durch den Schmelzpunkt als auch durch die Dampfdichte (gef. 99·4; ber. 102) erwiesen war] einige Tage über konz. H_2SO_4 aufbewahrt. Auffallenderweise veränderte sich hiebei das Aussehen desselben, es wurde amorph. Bei der Destillation im Vakuum ging nur ein kleiner Teil beim Siedepunkte des Aldols über, die Hauptmenge blieb im Kolben zurück und ging auch bei 240° noch nicht über. Nach dem Auskühlen stellte dieser Rückstand eine glasige, spröde Masse von muscheligem Bruch dar. Nach allem dürfte ein polymeres Aldol vorliegen, das sich beim Stehen über Schwefelsäure gebildet hat. Dafür spricht auch der Umstand, daß es beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke (gegen 300°) Aldol abspaltet.

[2] Nach den Erfahrungen, die wir bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid auf Formisobutyraldol gemacht hatten, war es nicht unwahrscheinlich, daß sich auch Pentaglykol gebildet habe, welches nur um einige Grade tiefer siedet. Wir suchten daher durch wiederholtes, sorgfältiges Destillieren eine Vorfraktion abzutrennen.

Digitized by Google

Die Fraktion 209 bis 210° (6 *g*), nochmals im Vakuum (19·5 *mm*) destilliert, ging von 115 bis 118° über. Zur folgenden Analyse wurde das bei 117° Übergegangene verwendet.

0·2557 *g* Substanz gaben 0·2724 *g* H_2O und 0·5676 *g* CO_2.

Daraus berechnet für 100 Teile:

		Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
H	11·84	11·94
C	60·54	60·96

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier-Kohn gaben 0·0158 *g*, im Anilindampf bei einem Anfangsdrucke von ungefähr 20 *mm* vergast, eine Druckerhöhung von 137 *mm* (Paraffinöl).

Daraus berechnetes Molekulargewicht (Konstante für Anilin = 1060) $M = 122 \cdot 2$. Berechnet für $C_6H_{14}O_2 = 118$.

Es liegt demnach das erwartete Glykol $C_6H_{14}O_2$ vor, welchem nach der Synthese aus dem Aldol

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CH_2OH \\ & C & \\ CH_3 \diagup & & \diagdown CHO \end{matrix}$$

nur die folgende Konstitution zukommen kann:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CH_2OH \\ & C & \\ CH_3 \diagup & & \diagdown CHOH.CH_3 \end{matrix}$$

Es stellt bei Zimmertemperatur eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit von schwachem Kampfergeruch dar, welche bei etwas tieferer Temperatur zu einem Kristallbrei erstarrt, der sich gegen 10° wieder verflüssigt.

Fossek[1] hat durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Isobutyraldehyd und Acetaldehyd ein Glykol erhalten, welchem die Konstitution:

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1883, 663; 1890, 383 ff. — Lilienfeld und Tauß, ebenda XIX, 77.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH.CHOH.CH_2.CH_2OH \text{ (I.)}$$

oder

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \begin{matrix} .CH_2OH \\ \diagdown CHOH.CH_3 \end{matrix} \quad \text{(II.)}$$

zukommen kann, je nachdem bei der der Glykolbildung vorangehenden Aldolbildung das α-Wasserstoffatom des Isobutyraldehydes oder des Acetaldehydes in Reaktion tritt.

I.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH.CHO. \quad CH_2H.CHO$$

II.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH.CHO \quad \leftarrow CHO.CH_3$$

Die Tatsache, daß die Eigenschaften des Glykols von Fossek mit den von uns beobachteten übereinstimmen, spricht dafür, daß dem von Fossek dieselbe Konstitution zukommt. Eben diese Konstitution ist auch aus dem Grunde wahrscheinlich, da es sich aus den Arbeiten von Lieben und seinen Schülern ergeben hat, daß Aldole von der Form (I.), i. e. solche, welche an dem Kohlenstoffatom zwischen Aldehydgruppe und Alkoholgruppe noch Wasserstoff gebunden enthalten, durch alkoholisches Kali nicht zu den Glykolen reduziert werden, sondern Wasser abspalten und ungesättigte Aldehyde liefern.

Da die im folgenden beschriebenen Beobachtungen von Thiel und Zwieauer bei den Glykolen aus Acetaldol, beziehungsweise Propionaldol es sehr wahrscheinlich machen, daß bei der Einwirkung von Magnesiumalkyljodid auf Aldole außer den zu erwartenden Glykolen in geringer

Digitized by Google

Menge die Glykole entstehen, welche durch Reduktion aus den Aldolen sich ergeben, so trachteten wir im vorliegenden Falle die Anwesenheit des Glykols $C_5H_{12}O_2$ nachzuweisen. Dies ist auf folgende Weise ziemlich einwandfrei gelungen.

Die Fraktion 207 bis 209° (siehe oben), welche bei der Destillation unter gewönlichem Drucke erhalten wurde (ungefähr 6 *g*), gab bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat fast 3 *g* einer festen Säure, welche das Molekulargewicht 117·5 zeigte.

0·1545 *g* Säure verbrauchten bei der Titration 6·58 *cm* $^1/_5$ normal KOH.

Für die Säure, welche aus dem Glykol $C_5H_{12}O_2$ entsteht (Oxypivalinsäure),[1] berechnetes Molekulargewicht 118. Der Schmelzpunkt wurde allerdings etwas niedriger gefunden, die Säure schmilzt unscharf bei 114°.

Damit scheint die Bildung von Oxypivalinsäure bei der Oxydation erwiesen, woraus sich die Anwesenheit von Pentaglykol in der Fraktion 207 bis 209° ergibt.

II. Magnesiumäthyljodid und Formisobutyraldol.

Verwendet wurden 15·8 *g* Aldol (1 Molekül), 49 *g* JC_2H_5 (2 Moleküle), 7·6 *g* Mg (2 Moleküle). Die Ausführung der Reaktion und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ist beim Methylmagnesiumjodid ausführlich beschrieben. Bei der Destillation im Vakuum ging die Hauptmenge von 110 bis 120° (10 *g*) ein kleiner Teil von 160 bis 170° über. Dieser höher siedende Anteil erwies sich als der früher von uns beschriebene Ester.

Aus der Hauptfraktion wurde durch wiederholtes Destillieren im Vakuum und unter gewöhnlichem Druck eine Fraktion (6 *g*) (112 bis 114° bei 11 *mm*, 212 bis 214° unter gewöhnlichem Druck) abgetrennt, welche nach einiger Zeit zu einem festen Kristallkuchen erstarrte. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 60 bis 63°.

---

[1] Wessely, Monatshefte für Chemie, 1900; Franke und Kohn, Monatshefte für Chemie, 1904, 483.


Digitized by Google

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn gaben:

I. 0·0174 *g* Substanz, im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 129·5 *mm* Paraffinöl.

II. 0·0116 *g* Substanz eine Druckerhöhung von 87·5 *mm* Paraffinöl (Konstante 1060).

Daraus berechnetes Molekulargewicht

I.	II.	Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
142·4	140·5	132

Demnach wurde das Molekulargewicht etwas zu hoch[1] befunden. Da wir eine Verunreinigung mit Ester vermuteten, erhitzten wir, um denselben zu verseifen, mit 10 cm^3 Kalilauge (10 cm^3 derselben = 39·4 cm^3 $^1/_5$ normal H_2SO_4). Zum Zurücktitrieren wurden 38·05 cm^3 $^1/_5$ normal H_2SO_4 verbraucht. Beim Destillieren des durch Ausäthern gewonnenen Glykols ging fast alles von 212 bis 214° über (Siedep. also unverändert).

Auch der Schmelzpunkt war derselbe wie vor dem Behandeln mit Kalilauge (60 bis 62°).

Die Dampfdichte wurde etwas kleiner gefunden. (Heizflüssigkeit: Anilin, Konstante = 1060.)

I. Substanzmenge 13·35 *mg*, Druckerhöhung 101·5 *mm* Paraffinöl.

II. Substanzmenge 14·0 *mg*, Druckerhöhung 107·5 *mm* Paraffinöl.

Molekulargewicht: I. 139, II. 138.

Bei der Verbrennung gaben:

. 0·1738 *g* Substanz 0·1819 *g* Wasser und 0·4015 *g* Kohlensäure.

II. 0·2098 *g* Substanz 0·2205 *g* Wasser und 0·4781 *g* Kohlensäure.

III. 0·1875 *g* Substanz 0·2081 *g* Wasser und 0·4286 *g* Kohlensäure.

---

[1] Diese Abweichung liegt schon außerhalb der Beobachtungsfehler. Wir haben übrigens nach diesen Bestimmungen eine Kontrollbestimmung mit reinem Malonester gemacht. Substanz 0·0165 *g*. Druckerhöhung 109·5 *mm*. Daraus *M* = 159 (berechnet 160).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
	I.	II.	III.	
C	63·00	62·15	62·34	63·58
H	11·63	11·68	12·33	12·20

Es ist also trotz aller Bemühungen uns nicht gelungen, das Glykol völlig rein zu erhalten.[1]

III. Formisobutyraldol und Phenylmagnesiumbromid.

15 *g* im Vakuum destilliertes Formisobutyraldol wurden mit der $2^1/_2$ Molekülen Phenylmagnesiumbromid entsprechenden Menge (aus 100 *g* Brombenzol und 15·29 Magnesium bereitet) in der im voranstehenden bereits beschriebenen Art in Reaktion gebracht und verarbeitet.

Es resultierten bei sorgfältiger Fraktionierung 11 *g* vom Siedepunkt 178 bis 183° bei 20 *mm*. Diese Fraktion erstarrte allmählich in der Vorlage zu einem kompakten Kristallkuchen. Auch aus den Vorläufen der Vakuumdestillation hatte sich kristallisierte Substanz abgeschieden. Dieselbe wurde durch Abpressen auf der Tonplatte von der öligen Mutterlauge befreit, sodann aus Alkohol umkristallisiert, wobei sie in blätterigen bei 69 bis 71° schmelzenden Kristallen erhalten wurde. Diese Substanz ist demnach Diphenyl.[2]

Die Fraktion 178 bis 183° bei 20 *mm* wurde auch zunächst durch Abpressen auf Ton von einer kleinen Menge einer noch anhaftenden klebrigen Verunreinigung getrennt und schließlich aus siedendem Benzol umkristallisiert. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und für die Analyse im Vakuum getrocknet. 0·1531 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·1230 *g* Wasser und 0·4117 *g* Kohlensäure.

---

[1] M. Kohn hat bei der Reduktion des Aldols aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd dieses Glykol vermutlich neben dem isomeren Glykol $C_7H_{16}O_2$ erhalten; hingegen konnte aus den Produkten der Einwirkung des alkoholischen Kalis auf das Gemenge von Isobutyraldehyd und Propionaldehyd kein Glykol $C_7H_{16}O_2$, wohl aber der ungesättigte Aldehyd $C_7H_{12}O$ isoliert werden (Monatshefte für Chemie, 1901).

[2] Vergl. p. 919 (Thiel).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
C	73·34	73·28
H	8·94	8·95

Die Substanz zeigte den von Fossek[1] angegebenen Schmelzpunkt 81 bis 82°.

B. Versuche mit dem Acetaldol von Eugen Thiel.

Darstellung des Acetaldols.

Da es mir nach der Methode von Orndorff und S. B. Newbury[2] nur schwer gelang, ein von Crotonaldehyd und höheren Kondensationsprodukten vollständig freies Aldol zu erhalten, versuchte ich auf Anraten des Herrn Dr. Adolf Franke das Aldol in folgender Weise herzustellen: Auf 0° abgekühlter Acetaldehyd (200 *g*) wurde in kleinen Portionen in 200 *g* einer kalt gesättigten und auf dieselbe Temperatur gebrachten wässerigen Lösung von Kaliumbicarbonat eingetragen, wobei ich das Thermometer nicht über 10° steigen ließ, und hierauf langsam so viel festes Kaliumcarbonat zugefügt, bis zwei deutliche Schichten zu erkennen waren. Während dieser Operation wurde abwechselnd geschüttelt und gekühlt. Dann ließ ich das Gemisch im Eiskasten bis zum nächsten Tage stehen. Der ätherische Auszug wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert, mit sehr wenig Wasser gewaschen, durch mehrmaliges Filtrieren durch trockene Filter und nachher über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Äthers ging bei der Vakuumdestillation fast alles bei 79° und 15 *mm* Druck über. Die Ausbeute an reinem, wasserhellen Aldol betrug bis zu 55 Prozent. Zwischen Vorlage und Luftpumpe wurde ein mit Glasröhrenstücken gefüllter Trockenturm eingeschaltet. Die Glasstücke waren mit Schwefelsäure übergossen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1890, 383 ff.

[2] Monatshefte für Chemie, *13*, 516.

Digitized by Google

I. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf das Acetaldol.

Kurz vor der Einwirkung wurden in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben $2^1/_4$ Mole Magnesiumjodmethyl in ätherischer Lösung (zirka 800 cm^3 Äther) hergestellt. Unterdessen wurde das am Tage vorher destillierte schon sehr dickflüssig gewordene Aldol (1 Mol.) in absolutem Äther gelöst. Diese Lösung ließ ich nun tropfenweise durch den Tropftrichter in das Magnesiumjodmethyl einfließen, da eine sehr heftige Reaktion unter Bildung eines Kuchens und Entweichen von Methan eintrat. Um den gebildeten gelblichen Kuchen vollständig in Lösung zu bringen, wurde nach Vollendung der Reaktion das Gemisch bis zum schwachen Sieden des Äthers erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nun in gekühlte, verdünnte Schwefelsäure gegossen und nach der Zersetzung mit Pottasche abgesättigt. Die ätherische Schichte wurde abgehoben, filtriert und der Äther abdestilliert. Im Kolben blieb nur äußerst wenig einer dunkelrot gefärbten, tranig riechenden Masse zurück. Die wässerige Schichte wurde deshalb in Schacherl's Extraktionsapparat während mehrerer Tage ausgeäthert. Am sechsten Tage erhielt ich noch 6 *g* des Reaktionsproduktes. Die Auszüge wurden vereinigt, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Der größte Teil ging bei 98 bis 103° und 13 *mm* Druck über, während im Kolben nur sehr wenig der vorerwähnten Masse zurückblieb. Die Ausbeute betrug 70 Prozent der Theorie an schwach gelblich gefärbter, dickflüssiger Substanz von nur schwachem Geruch. Zur Reinigung wurde dieselbe nochmals unter einem Druck von 12 *mm* destilliert, wobei sie wasserhell und konstant bei 98° überging. Unter Atmosphärendruck (748 *mm*) kochte sie unzersetzt zwischen 201 und 202° (Thermometer im Dampf).

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

I. 0·196 *g* der unter vermindertem Druck destillierten Substanz 0·4115 *g* CO_2 und 0·2091 *g* H_2O.

II. 0·2063 *g* der unter Atmosphärendruck destillierten Substanz 0·4339 *g* CO_2 und 0·2194 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
H......	11·85	11·81	11·66
C......	57·26	57·36	57·64

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn bewirkten:

I. 0·0331 *g* Substanz, bei einem Anfangsdrucke von ungefähr 12 *mm* im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 314·5 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin = 1060).

II. 0·0235 *g* Substanz unter denselben Verhältnissen eine Druckerhöhung von 228·5 *mm* Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

	I	II	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
M.........	111	109	104

Das Vorhandensein zweier Hydroxylgruppen wurde durch die Darstellung des Acetylderivates nach der Methode von Franchimont[1] und Skraup[2] nachgewiesen. Der Ester ging bei 10·5 *mm* Druck und 88° als wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem Estergeruch über. Bei Atmosphärendruck kochte er unter geringer Zersetzung um 206° (korr.)

0·2352 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·493 *g* CO_2 und 0·1825 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
C........	57·17	57·41
H........	8·62	8·57

[1] C. R., *89*, 711 (1879).

[2] Ch. Ztg. (22) 1048 (1898).

Digitized by Google

Das Molekulargewicht wurde durch Ermittlung der Dampfdichte nach Bleier und Kohn bestimmt. 0·0218 *g* Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 121 *mm* Paraffinöl bei einem Anfangsdruck von ungefähr 12 *mm* und Anilin als Heizflüssigkeit (Konstante für Anilin 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{16}O_4$
Molekulargewicht.	191	188

Daß zwei Hydroxylgruppen anwesend sind, bewies ich ferner noch durch die Darstellung des Phenylcarbaminsäuresters nach Tessmer.[1] Das Reaktionsprodukt wurde nach Entfernen des etwa unverbrauchten Phenylisocyanats mittels Äther in Alkohol gelöst und aus diesem dreimal von warm auf kalt umkristallisiert. Das Phenylurethan ist ein weißes, in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht, in Wasser unlösliches Pulver, welches scharf bei 141° (unkorr.) schmilzt.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ergaben:

0·2552 *g* Substanz 19·2 cm^3 Stickstoff bei 747 *mm* Barometerstand und 20·5° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}O_4N_2$
N	8·43	8·18

Alle bei den Analysen des Körpers und seiner Derivate gefundenen Zahlen stimmen mit den für das Pentan-2,4-diol berechneten gut überein. Da sich außerdem die physikalischen Konstanten des von Poray-Koschitz[2] dargestellten Pentan-2, 4-diols und dessen Essigsäureesters mit denen der von mir erhaltenen Körper decken, so ist wohl kein Zweifel betreffs der Konstitution des Glykols möglich.

---

[1] Tessmer, B., *18*, 969 (1885).

[2] Jahresber. von Liebig und Kopp, 1903, p. 760, und Chem. Zentralbl., 1904, I, 1327; Journ. russ. phys. chem. Gesellschaft, *35*, 1112 bis 1116.


Digitized by Google

II. Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf das Acetaldol.

In der beim Pentan-2, 4-diol beschriebenen Weise wurde auch die Einwirkung des Magnesiumjodäthyls auf das Aldol vorgenommen. Da sich der größte Teil des Reaktionsproduktes in der ätherischen Schichte vorfand, wurden diesmal die Schacherlauszüge der wässerigen Schichte mit diesem vereinigt, der Äther abdestilliert und der bräunliche Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Nach einem geringen Vorlaufe ging fast der ganze Kolbeninhalt bei 13 *mm* Druck und einer Temperatur von 103 bis 111°, bei nochmaliger Destillation unter vermindertem Druck (11·5 *mm*) zwischen 103 und 107° gelblich gefärbt, über. Nur der bei 103° übergehende Teil (die Hauptmenge) wurde zur Elementaranalyse verwendet und es ergaben:

I. 0·2133 *g* Substanz 0·4676 *g* CO_2 und 0·2234 *g* H_2O.
II. 0·1542 *g* Substanz 0·3375 *g* CO_2 und 0·1636 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
	I	II	
C........	59·79	59·70	60·96
H........	11·63	11·79	11·94

Da durch Destillation eine Reinigung nicht zu erzielen war, versuchte ich das Diacetat dieses Körpers nach der beim Pentan-2, 4-diol erwähnten Methode herzustellen und durch Zurückverseifen desselben ein reineres Produkt zu erhalten.

Das Diacetat kochte unter 12 *mm* Druck zwischen 97 und 100°. Nochmals destilliert, ging es bei 13 *mm* und 101 bis 102°, unter gewöhnlichem Drucke (750 *mm*) sich teilweise zersetzend, um 211° über. Im übrigen ist es vom Essigester des Pentan-2, 4-diols nicht zu unterscheiden.

Die Verbrennung von 0·2249 *g* Substanz lieferte 0·4871 *g* CO_2 und 0·1807 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
C	59·07	59·40
H	8·93	8·91

Bei der Dampfdichtebestimmung nach Bleier und Kohn gaben 0·021 *g* Substanz, bei einem Anfangsdrucke von ungefähr 12 *mm* im Anilindampf vergast, eine Druckerhöhung von 113 *mm* Paraffinöl (Konstante für Anilin 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$
Molekulargewicht.....	197	202

Das Diacetat wurde durch zweistündiges Kochen mit doppelt normaler Kalilauge verseift, das ausgeätherte Glykol zweimal im Vakuum destilliert, wobei es bei 103° und 11 *mm* Druck überging.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

I. 0·2205 *g* Substanz 0·4846 *g* CO_2 und 0·2314 *g* H_2O.

II. mit vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0·1896 *g* Substanz 0·4169 *g* CO_2 und 0·1969 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_6H_{14}O_2$
C........	59·93	59·97	60·96
H	11·66	11·54	11·94

Der Körper erwies sich also noch ebenso unrein[1] wie vor der Acetylierung und Zurückverseifung. Deshalb entschloß ich

[1] Die Verunreinigung kann kein Wasser sein; denn es ist nicht einzusehen, warum der ursprüngliche und der zurückverseifte Körper fast gleich viel Wasser, der bei der folgenden Darstellung erhaltene Körper kein Wasser enthalten sollte. Jod kann sie auch nicht sein, da eine bei der zweiten Verbrennung vorgelegte

Digitized by Google

mich zu einer neuerlichen Einwirkung des Magnesiumä thyljodides auf das Aldol, die ich wieder in derselben Weise wie früher vornahm. Jetzt verwarf ich aber für Analysenzwecke das Reaktionsprodukt, welches sich in der ätherischen Schichte vorfand, und benützte hiezu nur die Schacherlauszüge der wässerigen Schichte, also die im Wasser leichter löslichen Anteile des Produktes. Nach dem Entfernen des Äthers destillierte der Körper unter einem Drucke von 11 *mm* von 103 bis 107°, bei nochmaliger Destillation wasserhell, sehr dickflüssig und fast geruchlos konstant bei 103° (11 *mm*) und unzersetzt bei Atmosphärendruck (750 *mm*) zwischen 210 und 211° (korr.)

Bei der Elementaranlyse gaben:

I. 0·2129 *g* der unter vermindertem Druck destillierten Substanz 0·4725 *g* CO_2 und 0·2190 *g* H_2O.

II. 0·1981 *g* der unter Atmosphärendruck destillierten Substanz 0·4410 *g* CO_2 und 0·2083 *g* H_2O.

Silberspirale die Analysenzahlen nicht veränderte und eine Prüfung auf Jod nach der Kalkmethode negativ ausfiel.

Sie dürfte β-Butylenglykol sein, wofür folgende Gründe sprechen:

1. Entstanden könnte dieses durch direkte Reduktion des Aldols durch freien Wasserstoff sein. Dieser könnte seine Entstehung einer Umsetzung eines Teiles des Magnesiumäthyljodides mit dem Aldol im Sinne der Gleichung

$$CH_3CHOHCH_2C\langle^{H}_{O} + 2\,Mg\langle^{J}_{C_2H_5} =$$
$$= CH_3CH(OMgJ)CH_2CH(OMgJ).C_2H_5 + C_2H_4 + H_2$$

verdanken. Dies steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Herrn Zwiauer, welcher bei der Einwirkung von 2 Moles $Mg\langle^{J}_{C_2H_5}$ auf Propionaldol neben Äthan kleine Mengen von Äthylen nachweisen konnte.

2. Die Verunreinigung scheint die Acetylierung und Verseifung mitgemacht zu haben. Ist dieselbe Butylenglykol, so ist es leicht zu erklären, warum die erhaltenen Analysenzahlen des Körpers mit den gefundenen um 1 Prozent nicht, die des Diacetates ziemlich gut stimmen. Der Unterschied im C-Gehalt zwischen β-Butylenglykol (53·33 Prozent) und Hexan-2, 4-diol (61·01) ist ein bedeutend größerer als zwischen ihren Diacetaten (55·17 und 59·4 Prozent).

3. Durch Destillation ist eine Reinigung unmöglich (β-Butylenglykol Kp. 207°, Hexan-2, 4-diol Kp. 210 bis 211°).


Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
C.......	60·53	60·71	60·96
H.......	11·43	11·69	11·94

Das Molekulargewicht wurde nach Bleier und Kohn bestimmt. 0·0239 *g* Substanz bewirkten eine Druckerhöhung von 208 *mm* Paraffinöl. Anfangsdruck 12 *mm*. Heizflüssigkeit Anilin, Konstante für Anilin 1060.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
Molekulargewicht.	121·8	118

Der Körper enthält zwei Hydroxylgruppen und muß auf Grund der Synthese und der erhaltenen Analysenzahlen als das noch nicht beschriebene Hexan-2, 4-diol angesprochen werden. Die Ausbeute betrug 65% der Theorie.

Von Derivaten wurde noch das Phenylurethan nach der früher angegebenen Methode dargestellt. Dasselbe unterscheidet sich im Aussehen gar nicht von Phenylurethan des Pentan-2, 4-diols und schmilzt scharf bei 144° (unkorr.).

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferten:

I. 0·1953 *g* Substanz 14 cm^3 Stickstoff bei 20° und 749 *mm* Druck.

II. 0·2622 *g* Substanz 18·4 cm^3 Stickstoff bei 18° und 746 *mm* Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{20}H_{24}O_4N_2$
N.......	8·08	7·95	7·86

III. Einwirkung von Magnesiumphenyljodid auf das Acetaldol.

Ich habe ferner $2^1/_4$ Mole Magnesiumphenyljodid auf 1 Mol Acetaldol in der früher beschriebenen, sich bewährenden Weise einwirken lassen. Da sich eine bedeutende Menge des

Digitized by Google

Reaktionsproduktes in der ätherischen Schichte vorfand und der Schacherlapparat im Verlaufe von drei Tagen nur wenig Substanz aus der wässerigen Schichte lieferte, vereinigte ich die Schacherlauszüge mit der Hauptmenge und unterwarf nach dem Entfernen des Äthers alles der Vakuumdestillation. Nach einem sehr geringen Vorlauf ging bei 11 *mm* Druck von 125 bis 130° eine gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit, die schon im Abflußrohre des Fraktionierkolbens erstarrte, über. Um ein Verstopfen des Rohres hintanzuhalten, wurde der Kühler mit Wasserdampf erwärmt. Eine zweite Fraktion (die Hauptmenge) erhielt ich von 160 bis 170° bei demselben Druck. Auch diese war eine gelbliche, dicke Flüssigkeit, die aber zunächst nicht fest wurde. Im Kolben blieb nur sehr wenig Harz zurück.

Es lag die Vermutung nahe, daß der zwischen 160 bis 170° übergehende Teil das erwartete Glykol, die erste Fraktion ein durch Wasserabspaltung aus diesem Glykol entstandener ungesättigter Alkohol sei.

Behandlung der zweiten Fraktion:

Bei der nochmaligen Destillation unter vermindertem Druck (11 *mm*) ging die sehr dickflüssige Substanz gelb zwischen 161 bis 165° über. Nach zweitägigem Stehen zeigten sich in derselben schwach gelblich gefärbte, wavellitartige Kristalle, am vierten Tage war der Kolbeninhalt zu einer klebrigen Kristallmasse erstarrt. Um für Analysenzwecke den Körper ganz rein zu erhalten, wurde die Masse trotz der großen zu gewärtigenden Verluste auf eine Tonplatte gestrichen, wobei sie sich wieder teilweise verflüssigte. Zurück blieb ein schwach gelblich gefärbtes, nach Wiederholung der Operation rein weißes Pulver. Da der Schmelzpunkt sehr unscharf war (Sintern bei 60°, geschmolzen zwischen 70 und 73°), versuchte ich den Körper aus Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin, Wasser und Mischungen dieser Lösungsmittel umzukristallisieren, erhielt aber niemals ausgebildete Kristalle. In allen diesen Lösungsmitteln ist die Substanz in der Kälte schwer, in der Wärme mit Ausnahme von Wasser leicht löslich. Da sich der Schmelzpunkt durch das Umkristallisieren nicht besserte, destillierte

Digitized by Google

ich den Körper noch einmal bei 11 *mm* Druck, wobei er zwischen 162 und 164° überging und in der Vorlage gleich fest wurde. Der Schmelzpunkt war auch jetzt unscharf bei 73·5°.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·1868 *g* Substanz 0·493 *g* CO_2 und 0·1392 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$
C........	71·98	72·28
H........	8·28	8·43

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate mit Benzol als Lösungsmittel bestimmt.

Lösungsmittel	19·165 *g*
Substanz	0·0953 *g*
Temperaturerniedrigung	0·14°
Konstante für Benzol'........	48·6.

Hieraus folgt: $M = 172 \cdot 6$. Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2 = 166$.

Da der schweren Löslichkeit der Substanz wegen keine neue Menge mehr eingetragen werden konnte, wurde die Molekulargewichtsbestimmung auch nach der Methode der Siedepunktserhöhung im neuen Beckmann'schen Apparat mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt:

Lösungsmittel	16·2483 *g*
Substanz	0·1686 *g*
Temperaturerhöhung	0·16°
Konstante für Benzol	26·5.

Hieraus folgt: $M = 171 \cdot 8$. Berechnet 166.

Zum Nachweise der zwei Hydroxylgruppen wurde der Essigsäureester in der gleichen Weise wie beim Pentan-2, 4-diol dargestellt. Derselbe ging als wasserhelle, leicht bewegliche, sehr schwach riechende Flüssigkeit bei 10 *mm* Druck zwischen

Digitized by Google

156 bis 160°, bei nochmaliger Destillation unter demselben Druck konstant bis 157° über. Bei Atmosphärendruck kocht er nicht unzersetzt.

Der Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn unterworfen, bewirkten 0·0149 *g* Substanz, bei 2 *mm* Anfangsdruck vergast, eine Druckerhöhung von 63·5 *mm* Paraffinöl. Als Heizflüssigkeit wurde Anilin verwendet (Konstante hiefür 1060).

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$
Molekulargewicht ...	248·7	250

Außerdem wurde die Zahl der eingetretenen Acetylgruppen auch durch die Verseifung bestimmt.

1·534 *g* Substanz wurden mit 16 cm^3 einer alkoholischen Kalilauge verseift.

16 cm^3 der Lauge entsprachen.....31·2 cm^3 $^n/_1$ HCl
Zum Zurücktitrieren verbraucht....18·9 cm^3 $^n/_1$ HCl
12·3 cm^3.

12·3 cm^3 $^n/_1$ Lauge............... 0·6888 *g* KOH
theoretisch .... 0·6872 *g* KOH

In Prozenten auf Acetyl:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_4$
34·48	34·40

Es liegt also tatsächlich ein Glykol vor. Der Schmelzpunkt des durch Zurückverseifen erhaltenen Glykols war wieder unscharf bei 73°. Der Körper ist demnach das 1-Phenylbutan-1,3-diol. Die Ausbeute betrug nach der zweiten Destillation 45% der Theorie.

Die erste Fraktion wurde in folgender Weise behandelt: Der feste, gelbliche Körper wurde auf eine Tonplatte gepreßt. Auf derselben blieben seidenartig glänzende, weiße, schuppenartige Kristalle von ziemlich starkem Geruch zurück. Da der Schmelzpunkt unscharf zwischen 62 und 67° war, wurde die

Digitized by Google

Substanz aus Alkohol von warm auf kalt umkristallisiert. Dieselbe schmolz jetzt genau bei 70·5°. Unter Atmosphärendruck (744 *mm*) zeigte sie einen konstanten Siedepunkt von 253·5° (korr.).

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0·2315 *g* Substanz 0·7935 *g* CO_2 und 0·1358 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}$
C........	93·48	93·51
H........	6·52	6·49

Der Körper ist also kein ungesättigter Alkohol, sondern das Diphenyl (Schmelzpunkt 70·5°, Kp. 254°). Entstanden ist derselbe schon bei der Darstellung des Phenylmagnesiumjodides.[1]

C. Versuche mit dem Propionaldol von Karl Zwiauer.

Sämtliche Versuche wurden experimentell in analoger Weise durchgeführt.

Ausgangsmaterial war Propanal. Die Kondensation wurde nach Lieben über einer gesättigten Pottaschelösung durchgeführt. In einer Stöpselflasche wurde zu der Pottaschelösung der Aldehyd gegossen und bei Zimmertemperatur so lange geschüttelt, bis die Temperatur der Mischung 27° C. betrug. Dann wurde in einer bereitgehaltenen Kältemischung auf 15° C. gekühlt und nochmals geschüttelt. Die Temperatur stieg nicht mehr über 20°. Das Aldol schwimmt dann als dicke, ölige Flüssigkeit auf der Pottaschelösung. Nach dieser Methode wurden Ausbeuten von 70% erhalten.

---

1 Tisier und Grignard (Compt. rend., 1901, 132, 1882, und C. 1901, I, 999) mäßigen, wie ich nachträglich fand, die Reaktion durch Kühlung, um die Nebenreaktion im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5MgJ + C_6H_5J = C_6H_5 . C_6H_5 + MgJ_2$$

zu vermeiden oder wenigstens zu beschränken.

Digitized by Google

I. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Propionaldol.

2·5 Mole Magnesiumspäne wurden mit der zirka dreißigfachen Menge trockenen Äthers (des angewendeten Aldols) in einem geräumigen Kolben übergossen. Der Kolben trug einen Rückflußkühler und einen Tropftrichter; natürlich war der ganze Apparat vor Feuchtigkeit sorgfältig geschützt. Durch den Tropftrichter wurden dann langsam 2·5 Mole Jodmethyl zugefügt. Es empfiehlt sich, den Äther etwas zu erwärmen, damit die Reaktion eingeleitet wird, die dann von selbst ziemlich heftig weiterläuft. Bei allen Versuchen wurde, nachdem alles Jodalkyl zugeflossen war, noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Trotzdem blieb aber eine kleine Menge Magnesium unverbraucht zurück.

1 Mol Aldol wurde in trockenem Äther gelöst, durch denselben Tropftrichter langsam zugefügt. Das Aldol reagierte mit dem Magnesiumjodalkyl außerordentlich heftig. Unter Zischen und starkem Spritzen bilden sich gelbe, amorphe Massen, die sich in viel Äther lösten.

Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt zersetzt. Auf 2 Mole Magnesium wurde 1 Mol eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure angewendet. Unter Umrühren und ständigem Zufügen von Eisstücken läßt man die ätherische Schichte langsam zufließen. In dem Momente, in dem die ätherische Lösung mit dem Wasser in Berührung kommt, bilden sich weiße, voluminöse, amorphe Massen, die sich allmählich lösen. Die ätherische Schichte war durch freies Jod intensiv rot gefärbt. Es wurde abgehoben und mit Pottasche beide Flüssigkeiten neutralisiert. Mit wenig Alkali und Wasser kann man das freie Jod leicht entfernen. Die ätherische Lösung wurde zur Befreiung von Wasser zweimal filtriert und dann mit frisch geschmolzenem Natriumsulfat völlig getrocknet. Die wässerige Lösung wurde mit dem Apparat nach Schacherl mit Äther extrahiert, ergab aber nur wenige Gramme Glykol.

Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden im Vakuum fraktioniert. Ein geringer Vorlauf wurde nicht weiter untersucht. Die Hauptmenge destillierte von 111 bis 115° bei 12 *mm* Druck. Es war eine dickflüssige, gelblich gefärbte Substanz

Digitized by Google

und zeigte schwachen Geruch. In dem Fraktionierkolben blieb ein Rückstand von harziger Beschaffenheit zurück.

Die Hauptmenge, zum zweiten Male destilliert, zeigte einen scharfen Siedepunkt von 112·5° bei 9 *mm*. Das Destillat war dickflüssig und farblos, der Geruch war verschwunden.

Der Körper wurde der Analyse unterworfen.

I. 0·2077 *g* Substanz lieferten 0·4812 *g* Kohlendioxyd und 0·2265 *g* Wasser.

II.[1] 0·199 *g* Substanz lieferten 0·4631 *g* Kohlendioxyd und 0·2112 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{16}O_2$
	I	II	
C	63·18	63·47	63·58
H	12·20	11·87	12·20

Das Molekulargewicht wurde von Dr. Franke nach der Methode von Bleier und Kohn bestimmt.

16·3 *mg* Substanz erzeugten eine Druckerhöhung von 129 *mm*. Als Heizflüssigkeit wurde Anilin ($K = 1060$) angewendet.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$M = 134.$$

$$\text{Berechnet für } C_7H_{16}O_2 = 132.$$

Zum Nachweis der Hydroxylgruppen wurde das Glykol mit Essigsäureanhydrid behandelt.

1 Mol Glykol wurde mit 4 Molen Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Essigsäure und überschüssiges Anhydrid wurden abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen und mit Äther aufgenommen.

Bei der Destillation ging der Ester von 103·5° bis 105·5° 11 *mm* über; er bildet eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Die Analysen ergaben:

---

[1] Aus dem Diacetat durch Verseifen zurückgewonnen.

Digitized by Google

0·18165 *g* Substanz lieferten 0·4049 *g* Kohlendioxyd und 0·1502 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
C.............	60·80	61·11
H............	9·25	9·26

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Bleier und Kohn mit Anilin ($K = 1060$) als Heizflüssigkeit bestimmt. 20·05 *mg* Substanz gaben eine Druckerhöhung von 97 *mm* Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht: 218·3.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4 = 216$.

Das Diacetat wurde verseift. 1 Mol Ester und 3 Mole Kalilauge wurden 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Das so zurückgewonnene Glykol destillierte konstant bei 113° 10 *mm*. Es wurde schon erwähnt, daß die Analyse gut stimmende Werte ergab.

Es wurde ein Versuch gemacht, das Glykol durch Behandeln mit Phenylisocyanat in ein Phenylurethan zu verwandeln, in der Erwartung, einen kristallisierten Körper zu erhalten, der leicht rein darzustellen wäre und der dadurch zur Charakterisierung des Glykols gute Dienste leisten könnte. Nach einer Angabe von Tessmer[1] wurde die Reaktion durchgeführt.

Das Reaktionsprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert; es gelang jedoch nicht, einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen. Die Stickstoffbestimmung, nach Dumas durchgeführt, ergab einen größeren N-Gehalt als die Theorie verlangt.

Berechnet $C_{21}H_{26}O_4N_2$:	$N = 7 \cdot 57\%$
Gefunden wurde:	$N = 8 \cdot 47\%$
	$N = 8 \cdot 54\%$

Der erhaltene Körper war ein weißes kristallisiertes Pulver.

[1] Tessmer, B., *18*, 969.

Da die Erwartung, das Phenylurethan rein zu bekommen, nicht erfüllt wurde, nahm ich bei den übrigen Glykolen von derartigen Versuchen Abstand.

II. Einwirkung von Magnesiumjodäthyl auf Propionaldol.

In der Erwartung, die Ausbeute an Glykol zu bessern, wurde dieser Versuch mit analogen Gewichtsmengen durchgeführt, nur wurde die Eintragung des Aldols schneller vorgenommen, wodurch die Reaktion bedeutend heftiger verlief. Die Zersetzung wurde wieder mit Wasser und Schwefelsäure durchgeführt.

Bei der Destillation erhielt ich einen ziemlich großen Vorlauf, eine bedeutend (in Bezug auf den ersten Versuch) kleinere Mittelpartie und viel harzigen Rückstand. Der Vorlauf konnte nicht identifiziert werden, weil kein scharfer Siedepunkt zu erreichen war. Man kann vermuten, daß er das Glykol Pentan-1, 3-diol-2-Methyl ist, das durch Reduktion des Aldols entstehen könnte.[1]

$$CH_3CH_2CHOHCH(CH_3)CHO + H_2 = \\ = CH_3CH_2CHOHCH(CH_3)GH_2OH.$$

Es scheint nicht möglich zu sein, dieses Glykol von dem erwarteten zu trennen.

Als Mittelfraktion erhielt ich eine dickflüssige, grünlich gefärbte Substanz mit starkem Geruch, die von 116 bis 124° 11 *mm* destillierte. Dieser Körper wurde noch zweimal destilliert, wobei er seinen Siedepunkt zu 113 bis 116° 11 *mm* und 115 bis 117° 13 *mm* änderte. Farbe und Geruch konnten aber nicht entfernt werden. Der Körper wurde der Analyse unterworfen.

I. 0·2134 *g* Substanz lieferten 0·5077 *g* Kohlendioxyd und 0·2165 *g* Wasser.

II. 0·2002 *g* Substanz lieferten 0·4767 *g* Kohlendioxyd und 0·1989 *g* Wasser.

---

[1] Siehe p. 906 und 914 (Thiel).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
C.......	64·88	64·94	65·76
H.......	11·35	11·11	12·33

Das Glykol, nochmals fraktioniert, zeigte einen Siedepunkt von 113 bis 116° 12 *mm*. Das Destillat war anfangs gelb gefärbt; nach vier Wochen war es völlig wasserhell geworden.

Für die Analyse wurde eine Mittelfraktion (114 bis 114·5° 12 *mm*) herausgenommen.

0·2330 *g* Substanz lieferten 0·5574 *g* Kohlendioxyd und 0·24575 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{18}O_2$
C	65·25	65·76
H	11·80	12·33

Da eine völlige Reinigung des Glykols durch Destillation nicht zu erzielen war, wurde ein neuer Versuch gemacht. Diesmal mäßigte ich die Reaktion durch Kühlen; im übrigen wurde völlig analog den früheren Synthesen verfahren.

Das bei der Einwirkung von Aldol auf $MgJC_2H_5$ entstehende Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Bei der Untersuchung zeigte es einen kleinen Gehalt an Äthylen, wodurch die Vermutung, daß auch Wasserstoff in statu nascendi vorhanden sei, eine Stütze fand.

Während die Ausbeute an Glykol bei dem ersten Versuch nur 25 $^0/_0$ der theoretisch möglichen betrug, erhielt ich jetzt 70 $^0/_0$. Es scheint also vorteilhaft, die Grignard'sche Reaktion durch Kühlen mit Wasser zu mäßigen.

Bei der Destillation erhielt ich einen geringen Vorlauf und wenig harzigen Rückstand.

Die Hauptmenge ging von 119 bis 125° bei 12 *mm* über als eine dickflüssige, schwach gelbe und schwach riechende Substanz. Nochmals fraktioniert, zeigte der Körper einen Siede-

Digitized by Google

punkt von 120 bis 123° bei 14 *mm*. Das Destillat bildete eine wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit.[1] Für die Analysen wurde die Fraktion (121° bei 14 *mm*) verwendet.

I. 0·1296 *g* Substanz lieferten 0·3115 *g* Kohlendioxyd und 0·1436 *g* Wasser.

II.[2] 0·1528 *g* Substanz lieferten 0·3677 *g* Kohlendioxyd und 0·1681 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für ($C_8H_{18}O_2$)	Gefunden I.	Gefunden II.
C........	65·76	65·55	65·63
H.......	12·33	12·39	12·31

Das Molekulargewicht wurde nach der Methode von Bleier und Kohn mit Anilin als Heizflüssigkeit (Konstante = 1060) bestimmt.

16·5 *mg* Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 120 *mm* Paraffinöl.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$M = 145 \cdot 7.$$

Für $C_8H_{18}O_2$ ergibt sich das Molekulargewicht zu 146; die praktische Bestimmung deckt sich also mit der Theorie.

Zum Nachweis der Hydroxylgruppen wurde das Glykol mit Essigsäureanhydrid behandelt.

Der Ester zeigte einen Siedepunkt von 112 bis 113° 13 *mm*. Er bildete eine bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit.

Der Analyse unterworfen, ergaben:

0·2100 *g* Substanz lieferten 0·4816 *g* Kohlendioxyd und 0·1769 Wasser.

---

[1] Unter Atmosphärendruck ist der Siedepunkt 215 bis 217° (unkorr).

[2] Aus dem Diacetat durch Verseifung zurückgewonnen.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4$
C........	62·55	62·61
H	9·42	9·56

Das Molekulargewicht nach der Methode von Bleier und Kohn, mit Anilin als Heizflüssigkeit bestimmt, ergab (Konstante = 1060):

Daraus berechnetes Molekulargewicht: 222.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4 = 230$.

Der Ester wurde mit Kalilauge wieder verseift. Das so zurückgewonnene Glykol hatte einen Siedepunkt von 119° 13 *mm*. Die Analyse desselben wurde oben angeführt.

III. Einwirkung von Magnesiumjodphenyl auf Propionaldol.

Nach den Erfahrungen, die bei den letzten Versuchen gemacht worden waren, wurde die Reaktion zwischen dem Mg-J-C_6H_5 und Propionaldol durch Kühlen gemäßigt.

Wie bisher wurden 2·5 Mole Magnesium, 2·5 Mole Jodbenzol und 1 Mol Aldol in Reaktion gebracht.

Während bei den früheren Versuchen die gelben Massen, die bei dem Eintragen des Aldols entstanden, sich schnell lösten, mußte bei diesem Versuch drei Stunden erhitzt werden, um alles in Lösung zu bringen.

Die Zersetzung wurde völlig analog den früheren Versuchen durchgeführt.

Bei der ersten Fraktionierung wurde folgende Teilung erzielt: Benzol, Diphenyl, Glykol und Harz.

Das Glykol destillierte[1] von 150 bis 170° 12 *mm* als schwachgrüne Flüssigkeit von fast harziger Konsistenz.

Bei weiteren Destillationen zeigte das Glykol folgende Siedepunkte: 167 bis 170° 12 *mm*; 169 bis 173° 14 *mm*; 168 bis 170° 13 *mm*; 170 bis 173° 14 *mm*; 169 bis 173° 14 *mm*.

Es bildete eine wasserhelle, ausserordentlich dickflüssige Substanz. Versuche, das Glykol zum Kristallisieren zu bringen, scheiterten. In fester Kohlensäure und Alkohol gekühlt, erstarrt

[1] Unter geringer Zersetzung.

Digitized by Google

es zu einer weißen Masse, war aber bei Zimmertemperatur bald wieder geschmolzen.

Der Körper wurde nach den einzelnen Destillationen analysiert, doch gelang es nicht, ihn in analysenreiner Form zu erhalten. Immerhin dürften die Zahlen den Beweis liefern, daß das gesuchte Glykol wirklich vorliegt.

Bei der Analyse ergaben:

I.[1] 0·2315 *g* Substanz lieferten 0·6208 *g* Kohlendioxyd und 0·2037 *g* Wasser;
II.[2] 0·2607 *g* Substanz lieferten 0·6950 *g* Kohlendioxyd und 0·2247 *g* Wasser;
III.[3] 0·1511 *g* Substanz lieferten 0·4035 *g* Kohlendioxyd und 0·1408 *g* Wasser;
IV.[4] 0·1650 *g* Substanz lieferten 0·4440 *g* Kohlendioxyd und 0·1366 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{12}H_{18}O_2$
C	73·14	72·71	72·83	73·39	74·17
H	9·84	9·64	10·42	9·26	9·34

Zum Nachweis der Hydroxylgruppen wurde das Glykol mit Essigsäureanhydrid in das Acetat verwandelt. Der erhaltene Ester ist eine dünnflüssige wasserhelle Substanz mit angenehmem Geruch.

Der Siedepunkt wurde bei 12 *mm* Druck zu 167 bis 168° und bei 14 *mm* zu 169·5 bis 170°.

Die Analysen ergaben:

I. 0·2300 *g* Substanz lieferten 0·5870 *g* Kohlendioxyd und 0·1772 *g* Wasser;

[1] Siedepunkt 168 bis 170° 13 *mm*.

[2] Siedepunkt 170 bis 173° 14 *mm*.

[3] Aus dem Diacetat durch Verseifung zurückgewonnen. Siedepunkt 169 bis 173° 14 *mm*.

[4] Mit geschmolzener Pottasche getrocknet.

Digitized by Google

II. 0·1492 *g* Substanz lieferten 0·3799 *g* Kohlendioxyd und 0·1075 *g* Wasser;

III. 0·1457 *g* Substanz lieferten 0·3687 *g* Kohlendioxyd und 0·1078 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4$
	I.	II.	III.	
C	69·60	69·42	69·00	69·06
H	8·62	8·06	8·27	7·91

Das Molekulargewicht wurde mit dem Apparat nach Beckmann durch Siedepunktserhöhung bestimmt.

Als Lösungsmittel wurden 19·46 Benzol verwendet:

I. 0·2430 *g* Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0·127°;

II. 0·5534 *g* Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0·285°;

III. 0·7070 *g* Substanz ergaben eine Siedepunktserhöhung von 0·375°.

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

I. 265
II 274
III. .... 265.

Molekulargewicht berechnet für $C_{16}H_{22}O_4 = 287$.

Der Ester wurde wieder mit Kalilauge verseift.

Das so zurückgewonnene Glykol zeigte den Siedepunkt 169 bis 173° bei 14 *mm*.

Es wurde schon erwähnt, daß die Analyse noch immer keine stimmenden Werte gab. Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode von Bleier und Kohn mit Naphthalin als Heizflüssigkeit (Konstante = 1235) ausgeführt.

14·8 *mg* Substanz ergaben eine Druckerhöhung von 99 *mm* Paraffinöl.

Digitized by Google

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

$$M = 170.$$

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_2 = 194$.

Es ist eine merkwürdige Erscheinung, daß das Diacetat gut stimmende Analysenwerte gab, während es nicht möglich war, das Glykol in analysenreiner Form zu erhalten. Doch dürfte die Existenz des letzteren als erwiesen betrachtet werden.

Digitized by Google

Über ein Kondensationsprodukt des Äthoxylacetaldehyds mit Acetaldehyd

von

Bruno Eissler und **Alexander Pollak.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates A. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 12. Juli 1906.)

Im vergangenen Jahre hat A. Klüger[1] im hiesigen Laboratorium die Einwirkung eines Aldehydes, und zwar des Formaldehydes auf Äthoxylacetaldehyd bei Gegenwart eines Kondensationsmittels studiert, um dadurch diesen Aldehyd, dessen Abscheidung ihm vorher nicht gelungen war, zu charakterisieren.

Er erhielt ein Aldol, dessen Zusammensetzung

$$C_2H_5O-C\begin{cases}CH_2OH\\CH_2OH\end{cases} \quad \Big| \quad C\begin{cases}O\\H\end{cases}$$

er durch die Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, Aldehydreaktionen und Darstellung des die beiden freien (OH)-Gruppen beweisenden Diacetats bestimmte und aus dessen Bildung das Vorhandensein des damals noch nicht rein abgeschiedenen Körpers $C_2H_5O-CH_2C\begin{cases}H\\O\end{cases}$ hervorging.

---

[1] Aus den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXIV, Abt. IIb, Mai 1905.

Digitized by Google

Hofrat A. Lieben veranlaßte uns nun, uns mit der Herstellung eines Kondensationsproduktes des Äthoxylacetaldehydes mit Acetaldehyd und der von diesem Aldol ableitbaren Verbindungen zu beschäftigen.

Herstellung des Äthoxylacetals.

Zu diesem Zwecke war es zunächst unsere Aufgabe, uns Äthoxylacetaldehyd darzustellen; dabei arbeiteten wir nach den in der früher genannten Abhandlung von Klüger gemachten Angaben.

Unser Ausgangsprodukt bildete das von der Firma Kahlbaum & Co., Berlin, hergestellte und vorher destillierte Chloracetal, das nach der Methode Lieben's[1] mit Na-Äthylat umgesetzt wurde:

$$CH_2Cl{-}CH\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + NaOC_2H_5 =$$

$$= C_2H_5OCH_2CH\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + NaCl.$$

Lieben verwendete dabei das Alkoholat in Form eines Kristallbreis, den er durch Eintragen von metallischem Natrium in überschüssigen Äthylalkohol und Eindampfen der Lösung zu Breikonsistenz erhalten hatte.

Klüger dagegen empfiehlt trockenes alkoholfreies Natriumäthylat mit der Bemerkung, daß er die Ausbeute auf diese Weise erhöht habe, da die Trennung des Acetals vom Alkohol wegfalle.

Wir fanden nun, daß die Umsetzung mit dem von Alkohol durchtränkten Natriumalkoholat eine vollständigere ist, und kehrten nach einigen Versuchen zu Lieben's Verfahren zurück.

Das Chloracetal wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumäthylat anfangs in Einschmelzröhren aus schwer schmelzbarem Glase im Bombenofen auf 150° 36 Stunden lang erhitzt.

---

[1] Ann. der Chemie und Pharmazie, Bd. 146, p. 196 ff.

Digitized by Google

Diese Methode hat aber den Nachteil, daß das Glas von dem im Alkohol gelösten Äthylat beim Erhitzen im Bombenofen angegriffen wird und beim Abkühlen deshalb und wegen der unregelmäßigen Abkühlung oft springt.

Hofrat Lieben hat nicht im Bombenofen, sondern im Ölbade auf die angegebene Temperatur erhitzt, infolgedessen dürfte wegen der gleichmäßigeren Erwärmung, respektive Abkühlung dieser Übelstand weggefallen sein.

Wir modifizierten daher die Darstellungsweise derart, daß wir eine größere Einschmelzflasche aus schwer schmelzbarem Glase verwendeten, diese in einen zuschraubbaren, mit Klingerit gedichteten Stahltopf stellten und im Ölbade erhitzten, wobei wir, um den Druck im Innern der Flasche zu kompensieren, Äthylalkohol in den Stahltopf brachten.

Auf diese Weise vermieden wir den eventuellen Substanzverlust, da, wenn auch das Glasgefäß sprang, was infolge der gleichmäßigen Erwärmung im Ölbad selten eintrat, die nun im Stahltopf befindliche Substanz nicht verdampfen konnte; außerdem konnten wir größere Mengen Chloracetal als sonst verarbeiten.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt wurde auf Wasser gegossen und die gelbbraun gefärbte Ölschichte von der wässerigen NaCl- und C_2H_5ONa-Lösung, die noch ausgeäthert wurde, getrennt, mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Zuerst ging Essigäther, Alkohol, um 100° herum ein Gemisch von Alkohol und den Acetalen, das noch destilliert wurde, und schließlich Chloracetal und Äthoxylacetal über.

Das Destillat von 160 bis 168° enthielt in der Hauptmenge Äthoxylacetal, war aber noch ziemlich chlorhältig; da die Siedepunkte von Chloracetal 156° und Äthoxylacetal 164° nahe aneinander liegen, war eine vollständige Trennung durch Destillation nicht möglich; wir erhitzten daher, um das Chlorprodukt zu zerstören, mit metallischem Natrium zuerst im Wasserbade, dann mit der freien Flamme. Die darauffolgende Fraktionierung ergab eine chlorfreie wasserhelle Substanz bei 164°, deren Elementaranalyse die Formel

Digitized by Google

$$C_2H_5OCH_2CH\left\langle\begin{array}{l}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{array}\right.$$

bestätigte.

Darstellung des Äthoxylacetaldehyds.

Aus dem so gewonnenen Äthoxylacetal stellten wir durch Behandlung mit sehr verdünnter H_2SO_4 den Äthoxylacetaldehyd dar; die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5OCH_2CH\left\langle\begin{array}{l}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{array}\right. + 2\,H_2O =$$

$$= C_2H_5OCH_2CH\left\langle\begin{array}{l}O|\overline{H}\\ \underline{|OH|}\end{array}\right. + 2C_2H_5OH.$$

Klüger versetzte das Äthoxylacetal mit sehr schwach angesäuertem Wasser (2 Tropfen H_2SO_4 auf 250 cm^3 H_2O) und erhitzte so lange am Rückflußkühler, bis die Ölschichte verschwunden war. Die Reindarstellung aus dieser Lösung gelang ihm aber nicht.

Wir verfuhren in gleicher Weise, leiteten aber während des Prozesses durch die Flüssigkeit kontinuierlich einen langsamen CO_2-Strom. Dadurch wurde außer der Oxydation noch verhindert, daß die Reaktion plötzlich und stürmisch eintrat und infolge des Stoßens der gebildete Aldehyd aus dem Kühler entwich.

Die Isolierung des Aldehydes selbst hatte Leiser und nach ihm Klüger durch Destillation der Lösung und durch Extraktion mit Äther vergeblich versucht. Wir stellten also den Versuch einer Abscheidung in der Weise an, daß wir mit einer Kältemischung von Eis und kristallisiertem Chlorcalcium (—20°) die Lösung kühlten, wobei sich das Wasser als Eis abschied, und daß wir zugleich den dabei flüssig bleibenden Aldehyd mit Äther extrahierten. Um die Abscheidung des Eises in kompakter Masse, die den Äthoxylacetaldehyd eingeschlossen halten könnte, zu verhindern, wurde fortwährend umgeschüttelt, so

Digitized by Google

daß Eis in körniger Form ausfror. Der abgegossene Ätherauszug wurde zuerst sorgfältig mit wasserfreiem Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation fraktioniert. Wir erhielten bei 72° eine wasserhelle Flüssigkeit mit dem charakteristischen Aldehydgeruch, die die Aldehydreaktionen und bei der Verbrennung mit der Formel übereinstimmende Resultate ergab. Doch war die Ausbeute gering, da noch Äthoxylacetaldehyd in der Lösung geblieben, die deutlich eine ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Aus 30 *g* Äthoxylacetal erhielten wir statt theoretisch 16 *g* nur 3 *g* Aldehyd.

Elementaranalyse:

I. 0·1505 *g* Substanz ergaben 0·2996 *g* CO_2 und 0·1223 *g* H_2O.

II. 0·1807 *g* Substanz ergaben 0·3727 *g* CO_2 und 0·1490 *g* H_2O.

Das ist auf 100 Teile:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_8O_2$
	I	II	
C	54·29	54·36	$54 \cdot 54_6$
H	9·11	8·93	9·09
O	—	—	$36 \cdot 36_4$
			100·00

Klüger hat, um die Trennung des Aldehydes vom Wasser zu umgehen, die Umsetzung des Äthoxylacetals zu dem entsprechenden Aldehyd in Acetonlösung vorgenommen. Er löste das Acetal in der dreifachen Menge Aceton, setzte das berechnete Quantum H_2O, das in oben angegebener Weise angesäuert war, zu, erhitzte diese Lösung in Einschmelzröhren auf 90 bis 95° im Wasserbade durch zwei Tage und erhielt nach seiner Angabe bei der Destillation fast quantitativ den Äthoxylacetaldehyd.

Wir arbeiteten genau nach dieser Vorschrift, es gelang uns aber nicht, den Aldehyd acetonfrei zu bekommen. Das Destillat bei 71 bis 73° wies noch den Acetongeruch auf und

Digitized by Google

gab bei der Elementaranalyse keine befriedigenden Resultate. Außerdem erhielten wir einen großen Teil des Acetals unverseift zurück.

Da die Ausbeute an reinem Aldehyd sehr gering ist, arbeiteten wir weiterhin so fort mit der wässerigen Lösung, die wir auf die früher angegebene Weise bereitet hatten, versetzten sie zur Abstumpfung der noch vorhandenen Schwefelsäure mit aufgeschlemmtem Baryumcarbonat und konzentrierten sie etwas durch Ausfrieren des Wassers; denn bei dem Versuche, die Zersetzung des Acetals mit so wenig Wasser vorzunehmen, wie sie für die Kondensation nötig ist, trat keine Umsetzung ein.

Darstellung des Aldols.

Die Kondensation des Äthoxylacetaldehyds mit Acetaldehyd verläuft, wie die späteren Ergebnisse zeigten, nach folgender Gleichung:

$$C_2H_5OCH_2CHO + CH_3CHO =$$
$$= C_2H_5OCH_2CHOHCH_2CHO.$$

Zur Durchführung dieses Prozesses versetzten wir die eingeengte wässerige Lösung, die wir durch Umsetzung von 30 *g* Acetal erhalten hatten, mit der berechneten Menge Acetaldehyd (8 *g*) und verwendeten als Kondensationsmittel wasserfreie Pottasche.

Zuerst nahmen wir 1 *g* Pottasche, schüttelten einige Zeit und ließen das Reaktionsgemisch 48 Stunden stehen, ohne daß irgend eine Reaktion eintrat. Ebensowenig Resultat ergab ein Zusatz von 2 *g* und dann 5 *g*. Mit 10 *g* Pottasche erhielten wir endlich nach 12 Stunden eine Ölschichte, die nach längerem Schütteln größer wurde. Späterhin verwendeten wir 15 *g* Pottasche, wobei bald nach dem Eintragen die Abscheidung eines gelben, zähflüssigen Körpers begann, die nach mehreren Stunden beendet war. Längeres Stehen verursachte keine Zunahme der Ölschichte. Das Öl wurde mittels Scheidetrichters von der Pottaschelösung abgehoben und mit wenig Wasser gewaschen, die etwas gelb gefärbte Lösung noch mit Äther ausgezogen. Die

Digitized by Google

ätherische Lösung wurde mit dem Öle vereinigt und mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels verjagten wir am Wasserbade den Äther und den Alkohol, der noch von der Verseifung herrührte, und unterwarfen den Rückstand einer Vakuumdestillation, wobei, um die Oxydation zu verhindern und regelmäßiges Sieden zu bewirken, durch eine Kapillarröhre CO_2 durchgeleitet wurde.

Bei einem Drucke von 18 *mm* Hg erhielten wir vorerst einen geringen Vorlauf, der wohl noch Alkohol und vielleicht auch Acetaldol enthielt; jedoch war eine Fraktionierung dieses Vorlaufes der geringen Menge wegen unmöglich. Die Hauptmenge ging bei 122 bis 125° über. Es ist dies ein gelbes, sehr zähflüssiges Öl, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und, wenn auch wenig, in Wasser, zeigt deutlich Aldehydreaktionen, gibt nämlich mit ammoniakalischer Silberlösung in der Kälte schon Reduktion zu metallischem Silber und bei gelindem Erwärmen im Wasserbade einen Silberspiegel und färbt eine schwefligsaure Fuchsinlösung rot.

Die Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

I. 0·1523 *g* Substanz ergaben 0·3045 *g* CO_2 und 0·1280 *g* H_2O.

II. 0·3240 *g* Substanz ergaben 0·6469 *g* CO_2 und 0·2660 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C_2H_4O
	I	II	
C	54·53	54·45	$54·54_5$
H	9·42	9·20	$9·09_1$
O	—	—	$36·36_4$
			100·00

Aus diesen Analysen läßt sich nun die Bruttoformel C_2H_4O berechnen.

Digitized by Google

Es sind aber folgende Reaktionsprodukte mit dieser Zusammensetzung möglich:

$$\text{I.}\quad C_2H_5OCH_2C\Big\langle{H \atop O} + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\Big\langle{H \atop O} \end{array} =$$

$$= \begin{array}{l} CH_2.OC_2H_5 \\ | \\ CHOHCH_2C\Big\langle{H \atop O} \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\Big\langle{H \atop O} \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ C\Big\langle{H \atop O} \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH - CH.OC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ OH \qquad C\Big\langle{H \atop O} \end{array}$$

oder endlich

$$\text{III.}\quad \begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ C\Big\langle{H \atop O} \end{array} + \begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ C\Big\langle{H \atop O} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH—CH.OC_2H_5. \\ | \qquad\ | \\ OH \quad C\Big\langle{H \atop O} \end{array}$$

Die beiden ersten Aldole sind isomer und haben die empirische Formel $C_6H_{12}O_3=(C_2H_4O)_3$. Sie entstehen durch die Kondensation 1 Moleküls Äthoxylacetaldehyds mit 1 Molekül Acetaldehyd, und zwar findet bei I die Anlagerung so statt, daß die $\left(-C\Big\langle{H \atop O}\right)$-Gruppe des Acetaldehyds, bei II die des Äthoxylacetaldehyds erhalten bleibt. Ferner haben wir in dem einen Falle das Äthoxyl in γ-, im anderen in α-Stellung zur Aldehydkette. Das dritte Aldol endlich kann sich durch Kondensation zweier Moleküle Äthoxylacetaldehyd bilden und hat die Formel $C_8H_{16}O_4=(C_2H_4O)_4$.

Ein viertes mögliches Produkt, das Acetaldol, mit der Formel $C_4H_8O_2=(C_2H_4O)_2$, das durch Vereinigung von zwei

Digitized by Google

Molekülen Acetaldehyd entsteht, kommt hier nicht in Betracht, da es viel niedriger siedet (Siedepunkt 72° bei 16 *mm* Druck).

Um nun zu konstatieren, welches der drei möglichen Aldole wir vor uns hätten, machten wir vorerst eine Äthoxylbestimmung nach Zeisel.

Die beiden Isomeren enthalten 1 (C_2H_5O)-, das dritte Aldol 2 (C_2H_5O)-Gruppen.

Äthoxylbestimmung:

0·2360 *g* Substanz ergaben 0·4105 *g* AgJ. Diesen entsprechen 0·07878 *g* Äthoxyl, d. i. 33·38 % des Aldols; für 1 (C_2H_5O)-Gruppe in den Fällen I und II berechnet 34·09 % und für 2 (C_2H_5O)-Gruppen in III 51·14 %.

Durch diese Bestimmung ist also die dritte Formel ausgeschlossen.

Ebenso bewies eine Molekulargewichtsbestimmung, die wegen der Zersetzlichkeit des Körpers beim Erhitzen unter Atmosphärendruck nach der Methode von Bleier-Kohn unter vermindertem Drucke gemacht werden mußte, daß dem Aldol die Formel $C_6H_{12}O_3$ zuzuschreiben ist.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier-Kohn:[1]

Temperatur: 189° (siedendes Anilin).

Druck = 18 *mm*.

q = Gewicht der Substanz = 33·3 *mg*.

p = gefundener Überdruck nach Verdampfen der Substanz = 280 *mm*.

K = Konstante für diese Temperatur und verwendeten Apparat = 1060.

$$M = K.\frac{q}{p} = 1060\frac{33\cdot 3}{280},$$

$M = 126$,

ür $C_6H_{12}O_3$ berechnet 132,

für $C_8H_{16}O_4$ berechnet 176.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *20,* 505 ff. und 909 ff.

Digitized by Google

Konstitutionsermittlung des Äthoxylacetaldols.

Es blieben also nur mehr zwei Formeln als möglich übrig, und zwar:

$$\text{I. } C_2H_5OCH_2CHOHCH_2C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown O\end{matrix}$$

und

$$\text{II. } CH_3CHOH\underset{\substack{| \\ OC_2H_5}}{C}HC\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown O\end{matrix}.$$

Unsere nächste Aufgabe bestand also darin, festzustellen, welches der beiden Isomeren wir vor uns hätten. Diesen Nachweis suchten wir dadurch zu erbringen, daß wir das Aldolmolekül durch Oxydation spalteten und die Spaltungsprodukte, die bei den beiden Formen verschieden sein müßten, analysierten.

Die Oxydation kann nach folgenden Schemen vor sich gehen:

$$\text{I. } C_2H_5OCH_2CHOH \mid CH_2C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown O\end{matrix} + 5O =$$

$$= \underset{\text{Äthoxylessigsäure}}{C_2H_5OCH_2COOH} + \underset{\substack{| \\ COOH \\ \text{Oxalsäure}}}{COOH} + H_2O$$

$$\text{II. } CH_3CHOH \mid \underset{\substack{| \\ OC_2H_5}}{C}HC\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown O\end{matrix} + 4O =$$

$$= \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH} + \underset{\substack{| \\ COOC_2H_5 \\ \text{Oxalsäuremonoäthylester.}}}{COOH} + H_2O$$

Ist die Formulierung I richtig, so muß die Oxydation Äthoxylessigsäure und Oxalsäure, im Falle II dagegen Essigsäure und sauren Oxalsäureäthylester ergeben.

Wir oxydierten 5 *g* Aldol in alkalischer, wässeriger Suspension mit 20 *g* $KMnO_4$. Nachdem wir das Ende der Reaktion nach dem Absetzen des Mangansuperoxyds an der Entfärbung

Digitized by Google

der violetten Lösung erkannt hatten, filtrierten wir den Niederschlag ab, dampften am Wasserbade ein, säuerten an und ätherten aus.

Den Ätherauszug trockneten wir mit wasserfreiem Natriumsulfat und verdampften den Äther.

Mit einem Teile des Rückstandes machten wir die Reaktion auf Oxalsäure, indem wir die Lösung mit $CaCO_3$ behandelten. Wir erhielten einen weißen Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich, in Salzsäure dagegen löslich war, also der Reaktion nach mit Calciumoxalat identisch war. Ein Versuch, Essigsäure nachzuweisen, verlief mit negativem Resultate; durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure erhielten wir nicht den charakteristischen Geruch von Essigester noch mit Ferrichlorid den rotbraunen Niederschlag von basischem Ferriacetat.

Der größte Teil des Rückstandes wurde dann in einem Vakuum von 30 *mm* destilliert, wobei wir eine größere Fraktion bei 116 bis 118° erhielten.

Die Elementaranalyse wie auch eine Äthoxylbestimmung, die wir mit diesem Spaltungsprodukte im Zeisel'schen Apparate machten, stimmten auf Äthoxylessigsäure.

Elementaranalyse:

0·2940 *g* Substanz ergaben 0·4953 *g* Kohlensäure und 0·2033 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_8O_3$
C	45·95	46·15
H	7·75	7·69
O...........	—	46·16
		100·00

Äthoxylbestimmung:

0·1855 *g* Substanz ergaben 0·4145 *g* Ag J; dem entsprechen 0·07938 *g* (C_2H_5O), d. i. 42·79% der Substanz, beberechnet 43·27%.

Digitized by Google

Durch den Nachweis der Bildung der Äthoxylessigsäure und Oxalsäure und der Abwesenheit von Essigsäure glauben also die Verfasser mindestens den Wahrscheinlichkeitsbeweis erbracht zu haben, daß dem Aldole die Formel

$$\text{I.} \qquad C_2H_5OCH_2CHOHCH_2C\langle^{O}_{H}$$

(4) Äthoxyl-acetaldol zuzuschreiben ist.

Darstellung des ungesättigten Aldehyds, des γ-Äthoxyl-α-Krotonaldehyds, aus dem Aldol.

Um im Aldolmolekül die Hydroxylgruppe nachzuweisen, versuchten wir die Abspaltung von einem Molekül H_2O und die Darstellung des dem Äthoxylacetaldol entsprechenden ungesättigten Aldehydes, wobei die Reaktion:

$$C_2H_5OCH_2CHOHCH_2C\langle^{H}_{O} =$$

$$= C_2H_5OCH_2CH:CHC\langle^{H}_{O} + H_2O$$

zu erwarten war.

Wir erhitzten zu diesem Zwecke 6 *g* Aldol mit 4 *g* (statt berechnet 3·7 *g*) entwässertem, gepulvertem Natriumacetat in einem kleinen Kölbchen am Rückflußkühler im Ölbade auf 120 bis 130°. Um eine Oxydation der Aldehydgruppe zu vermeiden, leiteten wir CO_2 in den Apparat. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde die zähe Flüssigkeit dünnflüssig. Das Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Die Destillation ergab eine Hauptfraktion bei 157° unter Atmosphärendruck, die eine klare wasserhelle Flüssigkeit darstellte.

Die Elementaranalyse bestätigte die erwartete Formel:

0·1455 *g* Substanz ergaben 0·3353 *g* CO_2 und 0·1142 *g* H_2O.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_2$
C............	62·85	63·16
H............	8·80	8·77
O............	—	28·07
		100·00

Die doppelte Bindung im Molekül, die an Stelle der ausgetretenen Atomgruppen (OH, H) anzunehmen ist, wurde durch Addition von Brom qualitativ und quantitativ nachgewiesen.

0·2405 *g* Substanz wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu langsam eine Bromlösung in Schwefelkohlenstoff von bekanntem Gehalte aus einer Bürette so lange zugetropft, bis der letzte zufließende Tropfen nicht mehr entfärbt wurde.

Für die früher genannte Menge des γ-Äthoxyl-α-Krotonaldehydes wurden 18·5 cm^3 Bromlösung verbraucht.

1 cm^3 Bromlösung enthielt 0·018 *g* Brom,

18·5 cm^3 Bromlösung enthielten 0·3330 *g* Brom.

0·2405 *g* Aldehyd addierten also 0·3330 *g* Brom, d. i. auf 1 Grammolekül umgerechnet 157·8 Brom = 2 Atome Brom (statt 160).

Oxydation des Aldols zur γ-Äthoxyl-β-Oxybuttersäure.

Nach der Gleichung

$$C_2H_5OCH_2CHOHCH_2C\left\langle{H \atop O}\right. + O =$$

$$= C_2H_5OCH_2CHOHCH_2C\left\langle{OH \atop O}\right.$$

ist bei sehr mäßiger Oxydation in neutraler Lösung eine γ-Äthoxyl-β-Oxybuttersäure zu erwarten.

Um diese Oxydation durchzuführen, behandelten wir 5 *g* Aldol, das in Wasser suspendiert war, mit der genau berechneten Menge Kaliumpermanganat, indem wir es in neutraler

Digitized by Google

wässeriger Lösung zutropfen ließen. Nach dem Absetzen des gebildeten Braunsteins war die Lösung entfärbt und das Öl verschwunden. Das Mangandioxyd wurde abfiltriert, das Filtrat in einer Schale am Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit Schwefelsäure versetzt, um die entstandene Säure aus ihrem Kaliumsalze frei zu machen, und mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Calciumcarbonat versetzt, solange sich Kohlensäure entwickelte, dann mit einem kleinen Überschuß von $CaCO_3$ erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und dann ins Vakuum gestellt. Nach einiger Zeit schieden sich weiße Kristalle aus, die abgepreßt, bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen wurden.

Elementaranalyse:

0·2050 *g* Ca-Salz lieferten 0·2350 *g* Kohlensäure und 0·1207 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_4)_2Ca$
C	43·23	43·07
H	6·60	6·65
O	—	38·28
Ca	—	12·00
		100·00

Ein Teil der Kristalle wurde zur Bestimmung des Calciumgehaltes im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht:

Es ergaben dabei:

0·3420 *g* Ca-Salz 0·05622 *g* CaO, d. i. 0·04018 *g* Ca.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
Ca	11·75	12·00

Digitized by Google

Die erhaltenen Kristalle sind also das Ca-Salz der erwarteten Oxybuttersäure.

Die Säure selbst konnten wir wegen der geringen Substanzmenge nicht abscheiden und bestimmen.

Reduktion zum Glykol.

Zur Herstellung des dem Aldol entsprechenden Glykols suspendierten wir 5 *g* Aldol in ungefähr 50 *g* Wasser, setzten das Dreifache des berechneten Quantums amalgamisierten Aluminiums (3 *g*) zu und ließen 24 Stunden stehen. Das Aluminium war nach dieser Zeit vollständig umgesetzt und das suspendierte Öl war in Lösung gegangen. Diese Lösung wurde, da ein Filtrieren von gebildetem Aluminiumhydroxyd nicht möglich war, im Schacherlapparat ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde getrocknet, der Äther verjagt und bei gewöhnlichem Druck fraktioniert.

Bei 210° erhielten wir ungefähr 0·5 *g* eines sehr schwach gelb gefärbten Öles, das bei der Verbrennung die Formel des erwarteten Körpers ergab, wobei der Mechanismus der Reaktion folgender war:

$$C_2H_5OCH_2CHOHCH_2C\langle^{H}_{O} + 2H =$$
$$= C_2H_5OCH_2CHOHCH_2CH_2OH.$$

Der Körper ist ein (4)-Monoäthyläther des (1, 3, 4)-Butylglyzerins oder (4)-Äthoxyl-(1, 3)Butylglykol. Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß dieses Glykol in Wasser ziemlich löslich ist und daß ein Teil des Aldols nicht reduziert wurde; denn die Lösung gab noch nach dem Ausäthern mit ammoniakalischer Ag-Lösung einen deutlichen Spiegel. Daher war es nicht möglich, die beiden freien Hydroxylgruppen durch Acetylierung nachzuweisen.

Elementaranalyse:

0·1320 *g* Substanz lieferten 0·2590 *g* Kohlensäure und 0·1265 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_3$
C............	53·51	53·73
H............	10·65	10·45
O............	—	35·82
		100·00

Zum Schlusse unserer Ausführungen gestatten wir uns, Herrn Hofrat Dr. A. Lieben für seine Anregungen und Ratschläge unseren besten Dank auszusprechen und auch Herrn Professor Dr. C. Pomeranz und Herrn Dr. Leiser für ihre Unterstützung zu danken.

Digitized by Google

Kondensation von Zimtsäurechlorid und *o*-Kresol

von

Gustav Neurath.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1906.)

Bei der Einwirkung von *o*-Oxyacetophenon auf Benzaldehyd in alkoholischer Lösung unter Zugabe von 50 prozentiger Natronlauge erhielten Feuerstein und v. Kostanecki[1] das Natriumsalz des *o*-Oxyphenylstyrylketons und daraus mittels verdünnter Salzsäure das freie *o*-Oxyphenylstyrylketon. Diesem Vorgange liegt folgende Gleichung zu Grunde:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}(2)\ OH\\(1)\ CO-CH_3\end{matrix}\right. + C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right. =$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}(2)\ OH\\(1)\ CO-CH=CH-C_6H_5\end{matrix}\right. + H_2O$$

In ganz analoger Weise erhielten v. Kostanecki und Tambor[2] das *m*-Oxyphenylstyrylketon und das *p*-Oxyphenylstyrylketon.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. W. Suida versuchte ich die Kondensation von Zimtsäurechlorid mit *o*-Kresol und erhielt einen einheitlichen Körper, der zu den erwähnten Ketonen in naher Beziehung steht, indem er ein Homologes des *p*-Oxy-

[1] Berl. Ber., *31*, 715.
[2] Berl. Ber., *32*, 1924.

Digitized by Google

phenylstyrylketons darstellt. Die Bildung dieses Körpers verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH{=}CHCOCl + C_6H_4\begin{matrix} \diagup OH\ (1) \\ \diagdown CH_3\ (2) \end{matrix} =$$

$$= (4)\ C_6H_5CH{=}CHCO{-}C_6H_3\begin{matrix} \diagup OH\ (1) \\ \diagdown CH_3\ (2) \end{matrix} + HCl$$

Während bei der Synthese von Kostanecki Wasser austritt, findet die von mir durchgeführte Kondensation unter Salzsäureentwicklung statt. Diese Kondensation kann auch als allgemein verwendbare Synthese von aromatischen Oxyketonen — denn ein solches ist der hier erhaltene Körper — angesehen werden.

Mit der Synthese aromatischer Oxyketone befaßten sich zuerst Nencki und Sieber,[1] welche Eisessig und verschiedene Phenole unter Zugabe von Zinkchlorid kondensierten.

Gräbe und Bungener[2] wendeten für die Synthese aromatischer Ketone die Friedel-Crafts'sche Reaktion an.

Ich habe für die Kondensation von Zimtsäurechlorid und *o*-Kresol die von Behn[3] verbesserte Friedel-Crafts'sche Synthese angewendet.

Der nach dieser Methode erhaltene Körper war nach zweimaligem Umkristallisieren sehr rein und zeigte den konstanten Schmelzpunkt von 137° C.

Was seine Konstitution anbelangt, so könnten nach dem Orientierungsgesetze eigentlich zwei Isomere entstehen, nämlich

(1) $C_6H_5CH{=}CH{-}CO$ [Benzolring, Stellungen 1–6; CH_3 in 2, OH in 1, CO in 4]

oder

(2) [Benzolring, Stellungen 1–6; CH_3 in 2, OH in 1] $CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$ [in 6].

[1] Journal für prakt. Chemie (2), *23*, 147; (2) *25*, 282.

[2] Berl. Ber., *12*, 1080; *14*, 1645; *15*, 1680; *22*, 1231; *24*, 3541; *25*, 2239; *32*, 1546.

[3] D. R. P. 95901.

Digitized by Google

Dies hat jedoch nicht stattgefunden, da sich das erhaltene Produkt als einheitlich erwies und, unter dem Mikroskope betrachtet, aus schön ausgebildeten, perlmutterglänzenden Nadeln bestand.

Der Rest $C_6H_5CH{=}CH{-}CO{-}$ wird in die Parastellung zur Hydroxylgruppe treten. Es käme deshalb dem durch Kondensation von Zimtsäurechlorid und *o*-Kresol erhaltenen Körper von den obigen zwei Formeln die erste zu und wäre dieser Körper im Hinblicke auf die angeführten, von v. Kostanecki dargestellten Ketone mit

»*m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon«

zu bezeichnen.

Das Molekulargewicht desselben wurde nach der Siedepunktsmethode mit dem Apparate nach E. Beckmann bestimmt.

Die freie Phenolhydroxylgruppe wurde durch Acetylierung mittels Essigsäureanhydrids nachgewiesen.

Zum Nachweis der Ketogruppe wurde das Oxim dargestellt.

Die doppelte Bindung in dem vom Zimtsäurechlorid stammenden Reste wurde durch Bromaddition an das in Äther suspendierte *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon sichergestellt.

Außer der bereits angeführten Methode der Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketons aus Zimtsäurechlorid und *o*-Kresol versuchte ich die Methode von Nencki und Sieber, nach welcher Säuren mit Phenolen in Gegenwart von Zinkchlorid kondensiert werden.

Das nach dieser Methode erhaltene Produkt stimmte sowohl bei der Elementaranalyse als auch in seinem Aussehen, seinem Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften vollkommen mit dem nach der Friedel-Crafts-Behn-Methode erhaltenen *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon überein, nur war die Ausbeute bedeutend geringer; bei der ersten Methode betrug dieselbe 40 bis 50%, bei der zweiten hingegen nur zirka 10% der Theorie.

Zum Schlusse des theoretischen Teiles will ich noch einen kleinen Vergleich zwischen dem *p*-Oxyphenylstyrylketon nach Kostanecki und dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen homologen *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon anführen. Ersteres kristallisiert aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln,

Digitized by Google

letzteres aus verdünntem Alkohol in rötlichen Nadeln, aus sehr viel siedendem Wasser in gelbroten, perlmutterglänzenden Nadeln; der Schmelzpunkt des ersteren liegt bei 172 bis 173°, jener des letzteren bei 137° C.; in verdünnter Natronlauge lösen sich beide mit gelber Farbe. Das Acetylprodukt des *p*-Oxyphenylstyrylketons schmilzt bei 90°, das des *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketons bei 72° C.

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketons aus Zimtsäurechlorid und *o*-Kresol.

Der Reaktionsgleichung entsprechend wurden 10*g* Zimtsäurechlorid und 6·5*g* *o*-Kresol in einem weithalsigen Kolben in 40*g* Nitrobenzol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt; dann wurden sukzessive unter häufigem Umschütteln des Kolbeninhaltes 20*g* frisch gepulvertes trockenes Aluminiumchlorid in sehr kleinen Mengen eingetragen.

Beträgt die auf einmal zugefügte Menge Aluminiumchlorid z. B. auch nur 0·3*g*, so entweicht die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure doch unter ziemlich starkem Schäumen, besonders im Anfange. Ein stürmischer Verlauf der Reaktion infolge zu großer Zusätze an Aluminiumchlorid muß wegen der sich eventuell bildenden harzigen Produkte vermieden werden. Nach Ablauf einer halben Stunde sind die 20*g* Aluminiumchlorid eingetragen, das Reaktionsgemisch ist dunkel und dick geworden. Man erwärmt etwa noch eine Viertelstunde am Wasserbade zur Entfernung der noch vorhandenen Salzsäure, läßt dann auf 20 bis 30° erkalten und trägt den sirupartigen Kolbeninhalt in zirka 200*cm*³ Wasser ein, fügt einige Tropfen verdünnte Salzsäure zu und kocht kurze Zeit über freier Flamme auf, um sämtliches Aluminiumchlorid in Lösung zu bringen. Dann läßt man vollkommen erkalten, bringt die das Kondensationsprodukt enthaltende Nitrobenzolschicht samt der wässerigen in einen Scheidetrichter, läßt die Nitrobenzolschicht in einen zweiten Scheidetrichter ab, in welchem sie mit Benzol geschüttelt wird. Diese Benzollösung wird dann ziemlich oft mit kleinen Mengen Wasser (zirka 20 Tropfen) — größere Mengen müssen vermieden werden, weil sie das in

Digitized by Google

Wasser unlösliche Produkt ausfällen würden — bis zur gänzlichen Entfernung des noch vorhandenen Aluminiumchlorids gewaschen.

Die dunkelrote Benzollösung wird dann mit Natronlauge von der Dichte 1·22 so lange geschüttelt, als von letzterer Reaktionsprodukt aufgenommen wird. Da das *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon eine freie Phenolhydroxylgruppe enthält, so war die Löslichkeit desselben in Alkalien von vornherein sicher.

Die alkalischen Flüssigkeiten werden vereinigt und unter fortwährendem Umrühren mit konzentrierter Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei die dunkle Flüssigkeit immer mehr und mehr violett und dann braun wird, bis ein dunkelbrauner kristallinischer Niederschlag ausfällt, der sich zu größeren Flocken zusammenballt, während die Lösung farblos wird.

Die durch das Fällen mit konzentrierter Salzsäure ziemlich heiß gewordene Flüssigkeit läßt man erkalten, filtriert und wäscht mehrmals mit Wasser. Das am Filter zurückbleibende Produkt kristallisiert man zweimal aus sehr viel siedendem Wasser um, wobei das *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon in rötlich-gelben perlmutterglänzenden Nadeln ausfällt.

Das *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon ist unlöslich in kaltem Wasser, in Säuren und Ligroin; in siedendem Wasser löst sich ein Teil in zirka 2500 Teilen, in Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; ferner ist es löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig; in Äther ist es nur sehr wenig löslich. Es schmilzt bei 137° C. (korr.).[1]

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

I. 0·1284 *g* Substanz lieferten 0·3793 *g* Kohlensäure und 0·0658 *g* Wasser.

II. 0·1742 *g* Substanz lieferten 0·5150 *g* Kohlensäure und 0·0902 *g* Wasser.

---

[1] Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden in dem von A. Landsiedl konstruierten Apparate bestimmt (Chem. Ztg., 29, Nr. 57 [1905]).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$
C	80·56	80·62	80·64
H	5·69	5·75	5·93

Darstellung des *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketons aus Zimtsäure und *o*-Kresol.

10 *g* Zimtsäure und 7 *g* *o*-Kresol wurden in einem weithalsigen Kolben mit Rückflußkühler auf dem Sandbade bis zirka 180° erhitzt. Dann wurden 40 *g* eben erst in einer Porzellanschale umgeschmolzenes, im Exsikkator getrocknetes und gepulvertes Zinkchlorid in Mengen von 0·5 *g* sukzessive zugesetzt. Während des Einbringens des Zinkchlorids steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches ziemlich bedeutend und ist die Flamme unter dem Sandbade so zu regulieren, daß die Temperatur von zirka 200° nicht überschritten wird, da sonst harzige Produkte entstehen; wenn notwendig, ist der Brenner unter dem Sandbade von Zeit zu Zeit zu entfernen. In 40 Minuten war sämtliches Zinkchlorid eingetragen und die Flüssigkeit hat eine sehr zähe Konsistenz angenommen; man erhitzt etwa noch eine Viertelstunde und läßt vollkommen erkalten; dann wird der Kolbeninhalt mit Benzol aufgenommen, die Benzollösung in einem Schütteltrichter mehrmals mit zirka 20 Tropfen mit Salzsäure angesäuerten Wassers zur Entfernung des Zinkchlorids gewaschen.

Ist sämtliches Zinkchlorid entfernt, so wird die das Reaktionsprodukt enthaltende Benzollösung so lange mit kalt gesättigter Sodalösung geschüttelt, als letztere im stande ist, Reaktionsprodukt der Benzollösung zu entziehen. Hier wurde wegen des noch vorhandenen unveränderten *o*-Kresols anstatt Natronlauge Sodalösung verwendet.

Die Sodalösungen werden in einem geräumigen Becherglase vereinigt und unter fortwährendem Rühren konzentrierte Salzsäure ($D = 1 \cdot 19$) zugesetzt, wobei allmählich ein braunschwarzer Niederschlag auszufallen beginnt, dessen Fällung

Digitized by Google

mit Eintritt der schwach sauren Reaktion der Flüssigkeit beendet ist; die letztere ist dabei farblos geworden.

Man läßt erkalten, filtriert und wäscht mit Wasser mehrmals aus. Das so erhaltene Rohprodukt ist mit geringen Mengen harziger Nebenprodukte, deren Bildung sich auch bei der genauesten Einhaltung der oben angegebenen Temperatur von 180 bis 200° nicht vermeiden läßt, verunreinigt und wird aus kochendem Wasser, und zwar für 1 Teil Produkt 2500 Teile Wasser zweimal umkristallisiert. Man erhält wieder die rötlichgelben perlmutterglänzenden Nadeln, die sowohl in ihrem Prozentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff als auch in dem Schmelzpunkte und sonstigen Eigenschaften mit dem nach dem ersten Verfahren hergestellten *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon übereinstimmen, nur ist die Ausbeute bedeutend geringer, wie oben angeführt ist.

Die Elementaranalyse der bei 105° C. getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

I. 0·1732 *g* Substanz lieferten 0·5112 *g* Kohlensäure und 0·0970 *g* Wasser.

II. 0·2083 *g* Substanz lieferten 0·6154 *g* Kohlensäure und 0·1093 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$
	I	II	
C	80·49	80·58	80·64
H	5·81	5·83	5·93

Die Molekulargewichtsbestimmung des *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketons wurde nach der Siedepunkterhöhungsmethode in dem Apparate nach E. Beckmann ausgeführt. Als Lösungsmittel wurde Eisessig benützt. Die Bestimmung ergab folgende Resultate:

	Gefunden		
	I	II	III
Lösungsmittel	20·22 *g*	20·22 *g*	20·22 *g*
Substanz	0·0521 *g*	0·1143 *g*	0·2146 *g*
Temperaturerhöhung	0·032°	0·068°	0·118°
Siedekonstante	25·3	25·3	25·3
Molekulargewicht	204	213	227

Digitized by Google

Das für $C_{16}H_{14}O_2$ berechnete Molekulargewicht beträgt 238.

Acetylprodukt.

Die freie phenolische Hydroxylgruppe wurde in dem *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid nachgewiesen.

1 *g* Substanz wurde mit 10 *g* Essigsäureanhydrid, welche Menge ungefähr dem Zwanzigfachen der theoretisch erforderlichen Menge gleichkommt, in einem weithalsigen Kolben drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Acetylierung vollendet. Man läßt erkalten und bringt die Reaktionsflüssigkeit in eine Porzellanschale, spült die dem Kolben anhaftenden Teile mit etwas Alkohol in die Porzellanschale und dampft auf dem Wasserbade mehrmals mit Alkohol bis fast zur Trockne ein, um das überschüssige Essigsäureanhydrid vollkommen zu vertreiben. Bleiben auch nur ganz geringe Spuren von Essigsäureanhydrid zurück, so stören dieselben empfindlich bei der Kristallisation des Produktes. Ist tatsächlich sämtliches Essigsäureanhydrid vertrieben, wozu man bei bei der hier verwendeten Menge zirka 3 Stunden braucht, so wird der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen und filtriert; das Filtrat läßt man in 250 cm^3 Wasser fließen.

Es bildet sich eine milchige Emulsion, aus der sich selbst nach langem Stehen keine Kristalle abscheiden. Ich konnte jedoch auf drei Wegen Kristalle erhalten.

Das einfachste ist ein Zusatz von etwas Kochsalz zur Emulsion. Nach einiger Zeit klärt sich die Flüssigkeit und am Boden des Gefäßes hat sich das Acetylprodukt in Form schöner, weißer, schon mit freiem Auge erkennbarer Kristalle abgesetzt. Unter dem Mikroskope erwiesen sich dieselben als feine, an beiden Enden zugespitzte Nadeln.

Ferner erhielt ich aus der Emulsion dieselben Kristalle durch Verdampfen des Alkohols am Wasserbad und zwölfstündiges Stehenlassen.

Die schönsten Kristalle jedoch erhielt ich auf folgende Weise: Zur Emulsion setzte ich noch etwas Alkohol hinzu, kochte, bis alles gelöst, und filtrierte in ein in heißes Wasser

Digitized by Google

eingestelltes Becherglas; letzteren Weg verwendete ich auch zum Umkristallisieren; schon nach zweimaligem Umkristallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant bei 72° C. (korr.).

Das Acetylprodukt ist löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

I. 0·1161 *g* Substanz lieferten 0·3294 *g* Kohlensäure und 0·0596 *g* Wasser.

II. 0·1107 *g* Substanz lieferten bei der Acetylgruppenbestimmung nach F. Wenzel[1] nach der Verseifung mit 3 cm^3 Schwefelsäure (2 : 1) 0·02607 *g* Essigsäure, welche zur Neutralisation 4 cm^3 Kalilauge vom Titer 0·006098 *g* KHO verbrauchten.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_3$
C	77·38	77·11
H	5·70	5·76
C_2H_3O	16·89	15·36

Oxim.

Die Oximierung des *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketons wurde nach V. Meyer und Oelkers[2] durchgeführt.

3 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon wurden in 75 *g* 95prozentigem Alkohol gelöst und eine Lösung der berechneten Menge an freiem Hydroxylamin zugesetzt. Letzteres wurde hergestellt durch Auflösen von 0·9 *g* salzsaurem Hydroxylamin in sehr wenig Wasser und dazu 0·7 *g* Natriumcarbonat. Die alkoholische Lösung wurde dann auf dem Wasserbad unter Anwendung eines Rückflußkühlers 3 Stunden erhitzt. Dann wurde, um die Oximierung möglichst quantitativ zu gestalten, 0·1 *g* salzsaures Hydroxylamin und 0·83 *g* Natriumcarbonat, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt und wieder 2 Stunden am

---

1 Monatshefte für Chemie, *18*, 663 (1897).

2 Berl. Ber., *21*, 1295.


Digitized by Google

Rückflußkühler erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wurden neuerdings solche kleine Mengen an salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat zugesetzt und wieder 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Dann läßt man erkalten, gießt den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale und verdampft den Alkohol am Wasserbade. Das zurückbleibende rotbraune Öl wird in Eis gestellt und erstarrt. Dasselbe wird dann mit Wasser gewaschen, um das bei der Reaktion entstandene Kochsalz zu entfernen; das gewaschene Produkt wird in Äther gelöst, filtriert und die ätherische Lösung in einer Kristallisierschale auf einem Wasserbade von 50° langsam eingedampft. Der Rückstand ist ein Öl, das beim Evakuieren im Exsikkator zu einer einheitlichen Kristallmasse von rubinroter Farbe erstarrt. Wird diese Operation mit Äther noch zweimal wiederholt, so bleibt der Schmelzpunkt konstant bei 49° C. (korr.).

Das Oxim ist in Äther, Alkohol und Eisessig löslich, in Wasser ist es unlöslich.

Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung desselben ist zu bemerken, daß es sehr schwer vollständig verbrennt; selbst im Sauerstoffstrome muß man sehr lange erhitzen, bis die letzten Reste des Kohlenstoffes verbrannt sind. Es ist daher empfehlenswert, nach Demel[1] die Substanz im Schiffchen mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm zu überdecken.

Die Analyse des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Oxims gab folgende Resultate:

I. 0·1031 *g* Substanz lieferten 0·2854 *g* Kohlensäure und 0·0529 *g* Wasser.

II. 0·2200 *g* Substanz gaben 11·4 cm^3 Stickstoff bei 732 *mm* Barometerstand und 14° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N$
C	75·49	75·84
H	5·70	5·97
N	5·87	5·54

[1] Berl. Ber., *15*, 605.

Digitized by Google

Dibromprodukt.

Zum Nachweise der doppelten Bindung in dem *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon wurde eine Bromaddition ausgeführt. Da die doppelte Bindung von dem Zimtsäurereste stammt, so war der Gedanke naheliegend, das Dibromprodukt analog dem Zimtsäuredibromid herzustellen. Am zweckmäßigsten erschien die von Michael[1] für die Darstellung des Zimtsäuredibromids durchgeführte Methode.

3 *g* *m*-Methyl-*p*-Oxyphenylstyrylketon wurden in einem Kolben mit 50 cm^3 Äther, der kurz vorher mit Calciumchlorid getrocknet wurde, übergossen und in Eiswasser gekühlt. Dann wurde im zerstreuten Tageslicht die entsprechende Menge Brom (0·6 cm^3) tropfenweise und unter mehrmaligem Umschütteln zufließen gelassen. Ist die angegebene Menge Brom eingebracht, so läßt man den Kolben mit dem Produkte noch einige Zeit im Eiswasser stehen, bis sämtliches freie Brom gebunden ist. Dann wird filtriert und der Äther langsam abgedampft, wonach das reine gelblichrote Dibromprodukt

$$C_6H_5CHBr{-}CHBr{-}CO{-}C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\right.$$

in kristallinischer Form zurückbleibt. Daß dieses Produkt gleich rein erhalten wird, beweist, daß es sowohl direkt nach dem Verdampfen des Äthers als auch nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zugabe von kleinen Mengen Kochsalz und Zinkchlorid konstant bei 135° C. (korr.) schmilzt.

Das Dibromprodukt ist löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Die Analyse der bei 105° C. getrockneten Substanz gab folgende Resultate:

I. 0·1273 *g* Substanz lieferten 0·2246 *g* Kohlensäure und 0·0443 *g* Wasser.

II. 0·1739 *g* Substanz lieferten beim Glühen mit Ätzkalk und Fällen des Broms mit Silbernitrat 0·1660 *g* Bromsilber.

[1] Journal für prakt. Chemie (2), *52*, 291.



In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2Br_2$
C	48·12	48·24
H	3·86	3·54
Br.........	40·63	40·18

Zum Schlusse sei mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Suida für die Anregung und die erteilten Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. VIII. HEFT.

JAHRGANG 1906. — OKTOBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1906.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 8. Heftes, Oktober 1906, des CXV. Bandes, Abteilung II b, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 2 K 15 h — 2 M 15 pf.

Digitized by Google

NOV ... 1907

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. VIII. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

62

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Darstellung eines ungesättigten Aldehydes aus dem Formisobutyracetaldol und Versuch einer Kondensation des Formisobutyracetaldols mit Formaldehyd

von

Hans Busch und **Klara Goldenthal.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Schachner[1] hatte das von Wessely[2] hergestellte Formisobutyraldol mit Acetaldehyd kondensiert, wobei ein Aldol $C_7H_{14}O_3$ entstand. Die Konstitution dieses Körpers hat Weiß[3] durch die Darstellung des Oxims, des Glykols und eines Acetylderivates aufgeklärt.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ \;| \\ CH_2.C\!<\!\begin{array}{l} H \\ O \end{array} \end{array}$$

Auf Vorschlag des Herrn Hofrates Lieben unternahmen wir es nun, die Abspaltung von Wasser aus diesem Aldol zu versuchen, wobei ein ungesättigter Aldehyd resultieren sollte. Eine weitere Aufgabe war, dieses Aldol nochmals mit Formaldehyd zu kondensieren.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1 (1905).

[2] Ebenda, *21*, 216 (1900).

[3] Ebenda, *25*, 1065 (1904).

Digitized by Google

Darstellung des Ausgangsproduktes.

Das Aldol von Wessely wurde aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd unter Anwendung von Pottasche in guter Ausbeute erhalten. Es wurde dann mit der äquimolekularen Menge von Acetaldehyd mit Hilfe einer nahezu gesättigten Pottaschelösung kondensiert, wobei die von Weiß angegebenen Verbesserungen die Ausbeute erhöhten. Eine sorgfältige fraktionierte Kristallisation lieferte uns das Schachner'sche Aldol $C_7H_{14}O_3$, das wir durch Bestimmung des Schmelzpunktes und durch die Elementaranalyse identifizierten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

I. Versuch. 10 *g* des Ausgangsmaterials wurden mit 10 *g* frisch entwässertem Natriumacetat und 30 *g* frisch destilliertem Essigsäureanhydrid im sorgfältig getrockneten, zugeschmolzenen Destillierkolben 6 Stunden lang im Paraffinbade auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Es schied sich dabei ein dunkelbraunes Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther hierauf abdestilliert. Es blieb eine gelbgefärbte ölige Flüssigkeit von unangenehm stechendem Geruch zurück, welche einer Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Nach einigen Tropfen Vorlauf ging die Hauptmenge bei einem Druck von 16 *mm* Hg bei 83° über. Die Analyse ergab:

I. 0·2413 *g* Substanz gaben 0·5619 *g* CO_2 und 0·1776 *g* H_2O.
II. 0·1924 *g* Substanz gaben 0·4484 *g* CO_2 und 0·1414 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_9H_{14}O_3$
C	63·59	63·56	63·53
H	8·25	8·28	8·24

Digitized by Google

$C_9H_{14}O_3$ wäre ein Körper, der aus dem Ausgangsprodukt durch Abspaltung eines Moleküls Wasser und durch Acetylierung der noch vorhandenen Hydroxylgruppe entstehen könnte.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CH_2OH \\ CH\,OH \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} CH_2OCOCH_3 \\ CH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} | \\ CH\,H \\ | \\ C\!\!<\!\!\begin{array}{l} H \\ O \end{array} \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} \| \\ CH \\ | \\ C\!\!<\!\!\begin{array}{l} H \\ O \end{array} \end{array}$$

Dieser Körper müßte Aldehydreaktionen geben, auch müßte sich die Doppelbindung nachweisen lassen. Tatsächlich entstand beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung ein schöner Silberspiegel. Auch die Bromaddition gab das erwartete Resultat.

Bromaddition.

Eine Lösung von Brom in CCl_4 wurde mit einer $^1/_{10}$normalen Thiosulfatlösung titriert. 1 *cm*^{3} Bromlösung enthielt 0·021 *g* Br.

0·6321 *g* Substanz (in CCl_4 gelöst) verbrauchten 27·8 *cm*^{3} der Bromlösung, das ist 0·583 *g* Br.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_3$
Br	0·594

Diese Reaktion deutete also in Übereinstimmung mit den Verbrennungsresultaten auf den ungesättigten Körper $C_9H_{14}O_3$. Da die Menge dieses Körpers für weitere Versuche zu gering war, versuchten wir ihn nochmals darzustellen. Merkwürdigerweise erhielten wir diesmal andere Resultate.

II. Versuch: Es wurden wieder 10 *g* Aldol, 10 *g* Natriumacetat und 30 *g* Essigsäureanhydrid wie beim ersten Versuch behandelt. Bei der Destillation im Vakuum erhielten wir diesmal bei einem Druck von 12 *mm* Hg zwei Fraktionen.

I. Fraktion bei 83 bis 90°, eine farblose, bewegliche Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

Digitized by Google

0·1843 *g* Substanz lieferten 0·3455 *g* CO_2 und 0·1195 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{24}O_8$
C.........	54·12	54·18
H.........	7·27	7·29

II. Fraktion bei 137 bis 138° eine schwach gelb gefärbte, etwas zähere Flüssigkeit. Die Analyse ergab:

0·2117 *g* Substanz lieferten 0·4231 *g* CO_2 und 0·1503 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_6$
C..........	53·27	53·14
H.........	7·96	8·14

Da der Versuch, Brom zu addieren, negativ ausfiel, nahmen wir an, daß keine Wasserabspaltung eingetreten war, sondern eine Acetylierung vor sich gegangen war.

Von den drei theoretisch möglichen Acetylderivaten des Schachner'schen Aldols hatte **Weiß** nur den Körper $C_{11}H_{18}O_5$ erhalten. Unser Versuch ergab nun anscheinend die zwei anderen Verbindungen $C_{15}H_{24}O_8$ und $C_{11}H_{20}O_6$, für die sich die folgenden Konstitutionsformeln geben ließen:

$$\begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OCOCH_3 \\ CHOCOCH_3 \end{matrix} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH \!<\!\! \begin{matrix} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \end{matrix} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH \!<\!\! \begin{matrix} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix} \end{array}$$

Nun wurde eine Titration vorgenommen in derselben Weise, wie dies **Wessely** [1] und **Weiß** [2] getan hatten.

Es wurden 0·1934 *g* des Körpers $C_{15}H_{24}O_8$ mit der zehnfachen Menge der berechneten $^1/_5$-Normal-Kalilauge so lange in

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 216 (1900).

[2] Ebenda, *25*, 1071 (1904).

Digitized by Google

einem Kolben erwärmt, bis die öligen Tropfen des Acetylderivates verschwunden waren und auch nach dem Erkalten nicht mehr auftraten. Dann wurde mit $^1/_5$-Normal-Salzsäure zurücktitriert. Dabei ergab sich, daß zur Neutralisation dieser 0·1934 *g* des Acetylderivates 12·2 *cm*³ $^1/_5$-Normal-Kalilauge aufgebraucht wurde.

Demnach fanden sich in 100 Teilen 53·57 Teile Acetyl.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_8$.....51·81 Teile Acetyl.

Ganz analog wurden 0·2113 *g* des Körpers $C_{11}H_{20}O_6$ behandelt; es waren zur Neutralisation 8·9 *cm*³ $^1/_5$-Normal-Kalilauge erforderlich.

Demnach enthielten 100 Teile 35·83 Teile Acetyl.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_6$.....34·68 Teile Acetyl.

Es ist also nach den annähernd stimmenden Acetylbestimmungen wahrscheinlich, daß wirklich die Acetylverbindungen

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CH_2OCOCH_3 \\ CHOCOCH_3 \\ \quad | \\ \; CH_2 \\ \quad | \\ \; CH <\!\begin{array}{l} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{array} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \!\!>\! C \!<\! \begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ \quad | \\ \; CH_2 \\ \quad | \\ \; CH <\!\begin{array}{l} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{array} \end{array}$$

entstanden waren.

Da diese Versuche nun wohl einen ungesättigten Körper, nicht aber den reinen Aldehyd ergeben hatten, versuchten wir diesen auf andere Weise darzustellen.

Versuch zur Darstellung des ungesättigten Aldehydes.

Es wurden 3 *g* Aldol mit etwa 10 *g* fester Pottasche in einer Kohlensäureatmosphäre am Rückflußkühler auf dem Ölbade einen Tag lang auf 110 bis 115° erhitzt. Am Hals des Kölbchens zeigten sich Flüssigkeitströpfchen; nach dem Erkalten wurde das gelb gefärbte feste Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, wobei die überschüssige Pottasche zurückblieb. Um etwa noch anhaftende organische Substanz zu entfernen,

Digitized by Google

wurde die Pottasche in Wasser gelöst und die Lösung im Schacherlapparat mit Äther extrahiert. Die beiden ätherischen Lösungen wurden vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Es blieb eine dunkelbraune, sehr zähflüssige Masse zurück, die im Vakuum erstarrte, wobei sich auch Kristalle erkennen ließen. Ein Versuch, diese von der harzähnlichen Masse durch Umkristallisieren zu reinigen, blieb erfolglos. Dagegen erhielten wir durch Abpressen auf einer Tonplatte nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum schöne, schwach gelb gefärbte Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 104 bis 105° zeigten. Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0·1478 *g* Substanz ergaben 0·3154 *g* CO_2 und 0·1105 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$	Berechnet für $C_7H_{12}O_3$
C........	58·19	65·6	58·28
H........	8·38	9·46	8·41

Die Analyse ergab also, daß bei diesem Versuche statt des erwarteten Aldehydes die dem Aldehyd entsprechende Säure schließlich erhalten worden war. Daß diese eine doppelte Bindung enthielt, ließ sich durch eine Bromaddition nachweisen.

Bromaddition.

Es wurden 0·2934 *g* Substanz in CS_2 gelöst und so lange Bromlösung zugefügt, bis der letzte Tropfen Brom sich nicht mehr entfärbte. Die Bromlösung war mit $Na_2S_2O_3$ titriert und es enthielt 1 cm^3 Bromlösung 0·02 *g* Br. Die 0·2934 *g* unserer Substanz verbrauchten 15·5 cm^3 Bromlösung, d. i. 0·310 *g* Br.

Berechnet für $C_7H_{12}O_3$....0·326 *g* Br.

Calciumsalz der Säure.

In die kochende Lösung der Säure wurde gefälltes Calciumcarbonat eingetragen, solange noch CO_2 entwich, dann noch ein geringer Überschuß des $CaCO_3$ zugefügt, heiß filtriert

Digitized by Google

und das Filtrat eingedampft. Beim Erkalten fielen aus der Lösung nach längerem Stehen weiße Kristalle aus, die auf dem Tonteller abgepreßt wurden. Die Ca-Bestimmung ergab:

0·3025 *g* Salz bis zur Gewichtskonstanz geglüht, hinterließen 0·0517 *g* CaO.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für das Ca-Salz $Ca(C_7H_{11}O_3)_2$
Ca	12·21	12·265

Durch diese Bestimmungen war also die Existenz der Säure erwiesen. Da nun diese Säure nur durch Oxydation an der Luft entstanden sein konnte, schien uns zur Darstellung des Aldehyds größere Vorsicht geboten.

Wir wiederholten daher den Versuch mit denselben Mengen im zugeschmolzenen Rohre, welches mit CO_2 gefüllt war. Wir erhitzten wieder einen Tag lang auf 110°; beim Öffnen des Rohres war kein Druck zu bemerken. Diesmal nahmen wir das Reaktionsgemisch in so viel Wasser, als zur Lösung der Pottasche nötig war, auf und extrahierten die Lösung mit Äther. Die ätherische Lösung wurde nun mit Na_2SO_4 getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert, wobei wir Sorge trugen, daß bei all diesen Operationen die Apparate mit CO_2 gefüllt waren. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwarfen wir den gelben festen Rückstand sofort einer Vakuumdestillation; dabei sublimierten in den Hals des Kolbens bei 15 *mm* Druck und 65° feine Nadeln von gelblichweißer Farbe, welche einen Schmelzpunkt von 49 bis 50° zeigten.

Die Elementaranalyse ergab für 0·1418 *g* Substanz 0·3397 *g* CO_2 und 0·1154 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C..........	65·34	65·56
H..........	9·12	9·46

Digitized by Google

Die Abweichungen dürften daher kommen, daß schon teilweise Oxydation eingetreten war. Daß wir tatsächlich einen Aldehyd vor uns hatten, zeigte der beim Erwärmen mit ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung auftretende Silberspiegel und die Fuchsinreaktion. Die Doppelbindung wiesen wir wieder durch eine Bromaddition nach. Einige Kristalle ließen wir einige Tage an der Luft stehen. Wenn sich auch diese äußerlich von dem ursprünglichen Produkt nur durch eine etwas dunklere gelbe Farbe unterschieden, so zeigte doch der Schmelzpunkt von 103°, daß eine fast vollständige Oxydation zur Säure eingetreten war. Leider erlaubte uns die zu geringe Substanzmenge nicht mehr, die Reduktion zum Glykol durchzuführen.

Versuch der Kondensation des Aldols mit Formaldehyd.

Als zweiten Teil unserer Aufgabe unternahmen wir es, das Schachner'sche Aldol mit Formaldehyd zu kondensieren. Diese Aufgabe bot mannigfaches Interesse, weil sich vermuten ließ, daß man durch Anlagerung von zwei Molekülen Formaldehyd an das Schachner'sche Aldol zu einem den Zuckerarten nahestehenden Körper gelangen könnte:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH - C \!\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \lt^{O}_{H} \\ \diagdown CH_2OH \end{matrix} \end{matrix}$$

Durch Anlagerung von nur 1 Molekül Formaldehyd ließ sich ein Aldol erwarten:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH - \underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}} . C \!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \end{matrix}$$

Leider führten die diesbezüglichen Versuche zu keinem der erwarteten Resultate.

Digitized by Google

15 *g* Aldol wurden mit 20 *g* einer 40prozentigen Formalinlösung und einer gesättigten Pottaschelösung versetzt, wobei keine Erwärmung eintrat. Es bildeten sich in der Flüssigkeit zwei Schichten; nun wurde 6 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei man eine Zunahme der oberen öligen Schichte bemerken konnte. Auch war der früher starke Geruch nach Formaldehyd abgeschwächt. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der gelbe, zähflüssige Rückstand wurde einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei einem Druck von 12 *mm* und der Temperatur von 85 bis 90° gingen einige Tropfen eines gelblich gefärbten Vorlaufes über. Bei 95° destillierte ein Körper, welcher im Ansatzrohr des Kolbens zu einer festen weißen Masse erstarrte. Auf der Tonplatte über H_2SO_4 getrocknet, zeigte diese einen Schmelzpunkt von 126°.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0·2178 *g* Substanz gaben 0·4596 *g* CO_2 und 0·2254 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$
C..........	57·55	57·69
H	11·6	11·54

Der entstandene Körper erwies sich also durch die Analyse und den Schmelzpunkt als identisch mit dem von Just[1] dargestellten Glykol:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Um dieses merkwürdige Resultat auf seine Richtigkeit zu prüfen, wiederholten wir diesen Versuch. Das Ergebnis blieb dasselbe; wir erhielten wieder dieses Glykol und es zeigte sich,

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 76 (1896).

Digitized by Google

daß ein Teil des Schachner'schen Aldols unverändert zurückgewonnen wurde.

Zum Schlusse bleibt uns noch die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für das Interesse, das er unserer Arbeit entgegenbrachte, sowie für die erteilten Ratschläge unseren wärmsten Dank auszusprechen und auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz für seine liebenswürdige Unterstützung bestens zu danken.

Digitized by Google

Über das Elaterin

(I. Mitteilung)

von

Franz v. Hemmelmayr.

Aus dem chemischen Laboratorium der Landesoberrealschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Von dem Elaterin, das zuerst 1831 von Hennell und Morriès aus den Früchten von *Ecballium elaterium* dargestellt wurde, war bis vor kurzem in chemischer Hinsicht wenig mehr als seine prozentische Zusammensetzung bekannt, auf Grund welcher ihm Zwenger die Formel $C_{20}H_{28}O_5$ beilegte.

Ich habe deshalb vor ungefähr drei Vierteljahren das Studium dieses Körpers mit der Absicht, seine Konstitution zu ergründen, aufgenommen.

Nun erschien vor kurzem im »Bulletin de la société chimique de Paris« eine Notiz von M. A. Berg,[1] worin dieser mitteilt, daß er sich gleichfalls mit dieser Verbindung beschäftigt. Berg teilt einige Analysen des Elaterins und eine Molekulargewichtsbestimmung mit, auf Grund deren er die Formel $C_{28}H_{38}O_7$ vorschlägt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhielt Berg ein Diacetylprodukt, von dem er nur das Molekulargewicht angibt; Analyse sowie Beschreibung

[1] Meine nachstehend mitgeteilten Untersuchungen waren bereits abgeschlossen, als ich durch das chemische Zentralblatt vom 15. August 1906 von Berg's Arbeit Kenntnis erhielt. Leider war es mir durch die akademischen Ferien, in denen weder die »Berichte« noch die »Monatshefte« erscheinen, unmöglich, früher zu publizieren. Daß ich nicht überhaupt schon früher veröffentlichte, hat seinen Grund darin, daß ich die Untersuchung des Oxydationsproduktes vorerst noch abschließen wollte. Die Arbeit von H. Thoms, die am 29. September d. J. in der Zeitschrift des Allg. österr. Apothekervereines erschien, konnte hier nicht mehr berücksichtigt werden, da ich erst unmittelbar vor der Akademiesitzung durch Herrn Hofrat E. Ludwig hievon Kenntnis erhielt. Diesbezüglich sei auf meine kurze Notiz in den Berichten der Deutschen chem. Gesellschaft, Heft 14, verwiesen.

Digitized by Google

der Eigenschaften fehlen. Schließlich gibt Berg noch an, daß er bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge Essigsäure und einen amorphen, Elateridin genannten Körper, durch energische Einwirkung von Kalilauge aber eine amorphe Säure, die Elaterinsäure, erhielt. Außer der Analyse eines Cadmiumsalzes dieser Säure macht Berg weder über die Zusammensetzung noch über die physikalischen Eigenschaften von Elateridin und Elaterinsäure irgend welche Angaben.

Was nun zunächst die Formel des Elaterins anbelangt, so kann ich auf Grund meiner Untersuchungen, die viel umfangreicher und eingehender sind als jene Berg's, mich nicht für die Formel $C_{28}H_{38}O_7$ aussprechen, sondern glaube, daß die richtige Formel $C_{24}H_{34}O_6$ oder $C_{24}H_{32}O_6$ ist, von denen die erstere größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Obgleich schon die Molekulargewichtsbestimmungen, die ich in Eisessiglösung vornahm, Zahlen lieferten, die besser für die kleinere Formel stimmen, möchte ich doch diesen Bestimmungen bei einem so kompliziert zusammengesetzten und hochmolekularen Körper nicht die Entscheidung treffen lassen, wenn nicht auch andere Umstände damit im Einklang wären. Vor allem sprechen die Zusammensetzung des von mir dargestellten Dihydrazons und des Bromsubstitutionsproduktes für die kleinere Formel, es sind aber auch die Resultate meiner Untersuchungen überhaupt besser damit in Übereinstimmung zu bringen. Um einen besseren Überblick zu ermöglichen, habe ich sowohl Berg's als auch meine Analysen in nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

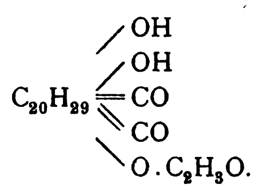
Nachdem ich, wie ich glaube, mit ziemlicher Sicherheit die Molekularformel des Elaterins ermittelt hatte, ging ich daran, seine chemische Natur näher zu untersuchen und vor allem anderen die Funktion der in ihm enthaltenen Sauerstoffatome zu ergründen. Aus dem Zerfall des Elaterins in Essigsäure und Elateridin $C_{22}H_{32}O_5$ unter dem Einfluß von verdünnter Schwefelsäure (in alkalischer Lösung) oder alkoholischer Kalilauge ergibt sich, daß das Elaterin der Monoessigsäureester des Elateridins ist. Durch die Einführung zweier Acetylgruppen mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat konnte ferner die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen,

Digitized by Google

	Gefunden von		Berechnet unter Zugrundelegung der Formel		
	Berg	Hemmelmayr	$C_{28}H_{38}O_7$	$C_{24}H_{34}O_6$	$C_{24}H_{32}O_6$
Zusammensetzung des Elaterins	C = 68·72 H = 8·02	C = 68·70 H = 8·08	C = 69·13 H = 7·81	68·85 8·13	69·23 7·69
Molekulargewicht des Elaterins	468	398	486	418	416
Zusammensetzung des Diacetylelaterins	—	C = 67·17 H = 7·53	C = 67·37 H = 7·37	66·93 7·57	67·20 7·20
Molekulargewicht des Diacetylelaterins	537	—	570	502	500
Zusammensetzung des Elateridins	—	C = 69·98 H = 8·44	C = 70·27 H = 8·11	70·21 8·02	70·59 8·51
Zusammensetzung des Dihydrazons des Elaterins	—	C = 72·40 H = 7·61 N = 9·58	C = 72·07 H = 7·50 N = 8·40	72·48 7·39 9·39	72·72 7·07 9·43
Zusammensetzung des Monobromelaterins	—	C = 57·29 H = 6·73 Br = 16·01	C = 59·47 H = 6·55 Br = 14·16	57·94 6·64 16·09	58·18 6·26 16·16

Digitized by Google

durch die Darstellung eines Dihydrazons die von zwei Carbonylgruppen im Elaterinmolekül festgestellt werden, so daß sich seine Formel derzeit wie folgt auflösen läßt:



Da das Elateridin um eine Hydroxylgruppe mehr enthalten muß als das Elaterin, so müßte bei der Acetylierung des ersteren ein Triacetylprodukt entstehen, das mit dem Diacetylelaterin identisch ist. Dies ist aber nicht der Fall, sondern es bildet sich lediglich ein Monoacetylderivat, das aber ganz andere Eigenschaften zeigt als das Elaterin. Es wäre nun am naheliegendsten gewesen, anzunehmen, daß das Elateridin kein einfaches Verseifungsprodukt des Elaterins sei, sondern daß weitergehende Spaltungen stattgefunden haben. Dagegen spricht aber vor allem die gute Übereinstimmung der Analysenresultate beim Elateridin mit den von der Theorie geforderten Werten. Am wahrscheinlichsten erscheint mir, daß irgend welche Umlagerungen im Molekül stattgefunden haben, die die vollständige Acetylierung unter den gegebenen Versuchsbedingungen unmöglich machen. Daß mit der Verseifung noch irgend welche Änderungen in der Molekularstruktur stattfinden, ist schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil das Elateridin so ganz andere physikalische Eigenschaften, besonders in Bezug auf Krystallisationsfähigkeit aufweist, als das Elaterin.

Jedenfalls wäre es verfrüht, näher auf diesen Gegenstand einzugehen, und muß vorerst das Resultat der weiteren Untersuchung abgewartet werden. Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange und dürften demnächst zum Abschlusse gebracht werden. Um zu versuchen, ob das Elaterin die Carbonylgruppen in Form von Aldehyd- oder Ketongruppen enthält, habe ich auch die Oxydation der Verbindung versucht. Schon bei der Spaltung mit Kalilauge hatte ich eine Säure erhalten, die auch von Berg dargestellte Elaterinsäure. Am naheliegendsten ist es, die Entstehung dieser Verbindung in

Digitized by Google

der Weise zu erklären, daß durch Verseifung des Elaterins Essigsäure und Elateridin entsteht und letzteres gleichzeitig zur Elaterinsäure weiter oxydiert wird. Die Analysen der Elaterinsäure stehen mit dieser Auffassung in ziemlich guter Übereinstimmung, so daß die Annahme nicht allzu gewagt erscheint, daß eine Carbonylgruppe einer Aldehydgruppe angehört.

Ob gerade die Oxydation sich in so einfacher Weise vollzieht, daß bloß die Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe wird, ohne daß weitergehende Veränderungen im Molekül stattfinden, kann vorläufig nicht entschieden werden. Die amorphe Natur der Säure und die damit in Zusammenhang stehende Schwierigkeit ihrer Reindarstellung einerseits, die Möglichkeit von Kondensationen zwischen den Carbonylgruppen unter dem Einfluß des Alkalis andrerseits mahnen jedenfalls zur Vorsicht. Um einen Anhaltspunkt für die Basizität der Säure zu gewinnen, wurde ihr Methylester hergestellt, der darauf hinweist, daß die Säure einbasisch ist. Mit Phenylhydrazin läßt sich eine Verbindung herstellen, die einen Hydrazinrest enthält, doch macht die leichte Spaltung durch Alkalien es unwahrscheinlich, daß ein Hydrazon vorliegt. Immerhin spricht auch diese Verbindung für die Gültigkeit der Formel $C_{22}H_{32}O_6$ für die Elaterinsäure.

Die Oxydation des Elaterins mittels Chromsäure in eisessigsaurer Lösung lieferte ebenfalls ein amorphes Oxydationsprodukt. Merkwürdig ist, daß diese Verbindung sich ursprünglich in Sodalösung nur sehr wenig löst, nach dem Lösen in Kalilauge und Wiederausfällen mit Salzsäure jedoch darin sehr leicht löslich ist, ohne daß sich die Zusammensetzung, wie die Analysen zeigten, dabei merklich geändert hätte.

Die nähere Untersuchung dieses Oxydationsproduktes, die ich mir vorbehalte, wird hoffentlich auch hierüber Aufschluß geben.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß bei der Einwirkung von Brom, die zum Zwecke der Ermittlung des Molekulargewichtes studiert wurde, ein Substitutionsprodukt, das Monobromelaterin, erhalten wurde.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Um das Elaterin in reinem Zustande zu gewinnen, wurde das Merck'sche Präparat am Rückflußkühler bis zur völligen Lösung mit Alkohol gekocht und hierauf sofort die Hälfte des Alkohols wieder abdestilliert. Es fallen dann beim Erkalten verhältnismäßig große körnige Kristalle aus, die ihren Schmelzpunkt bei nochmaligem Umkristallisieren nicht mehr ändern. Erkaltenlassen der nicht durch Abdampfen des Alkohols konzentrierten Lösung liefert nur sehr wenige, am Glase fest haftende Kristalle.

Eisessig, in dem Elaterin weitaus leichter löslich ist als in Alkohol, kann ebenfalls zum Umkristallisieren benützt werden. Es genügt dann allmählicher Zusatz von heißem Wasser, um die Hauptmenge des Elaterins zur Ausscheidung zu bringen; man erhält es auf diesem Wege in Form von dicken, meist zu Krusten vereinigten Prismen.

Trotzdem der Schmelzpunkt des aus Eisessig erhaltenen Produktes mit dem aus Alkohol kristallisierten übereinstimmte, scheint letzteres doch das reinere zu sein, da es bei der Analyse etwas höhere Werte für Kohlenstoff lieferte. Im allgemeinen ist das Merck'sche Präparat schon als ziemlich rein zu bezeichnen, denn die letzte, durch Wasser aus der Eisessiglösung erhaltene Fraktion gab noch immer ziemlich befriedigende Analysenresultate; der Schmelzpunkt lag allerdings schon um einige Grade tiefer (216 bis 220°). Das reine Elaterin schmilzt bei 225°.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. (Aus Alkohol kristallisiert.) 0·2131 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1557 *g* H_2O und 0·5386 *g* CO_2.

II. (Aus Eisessig kristallisiert.) 0·2377 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1710 *g* H_2O und 0·5983 *g* CO_2.

III. (Letzte Fraktion aus Eisessig.) 0·2108 *g* bei 105° getrocknete Substanz gaben 0·1548 *g* H_2O und 0·5298 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{24}H_{34}O_6$	$C_{24}H_{32}O_6$
H	8·12	7·99	8·15	8·13	7·69
C	68·93	68·64	68·55	68·85	69·23

Das Elaterin enthält kein Methoxyl.

Digitized by Google

Molekulargewicht des Elaterins.

Da die Löslichkeit des Elaterins in Alkohol auch in der Siedehitze für eine Molekulargewichtsbestimmung zu gering ist, wurde Eisessig als Lösungsmittel gewählt. Die Bestimmung geschah nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparate.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Konzentration	Erhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Molekulargewicht, berechnet für $C_{24}H_{34}O_6$
1	23·93	0·3592	1·501	0·097	391	418
2	23·93	0·5637	2·355	0·147	405	

Monobromelaterin.

3 *g* Elaterin wurden in Eisessig gelöst und die kalte Lösung mit einer Lösung von Brom in Eisessig so lange versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nun wurde noch einige Zeit stehen gelassen und sodann in viel Wasser gegossen. Die dadurch erzeugte flockige, gelbliche Ausscheidung wurde abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und dann getrocknet; sie erschien nach dem Trocknen fast weiß und ließ unter dem Mikroskope keine Kristallstruktur erkennen. Zur weiteren Reinigung wurde in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt; dies Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Man gelangt auf diesem Wege zu einem schwefelgelben amorphen Pulver, das bei 108° zusammensintert, bei 112° schmilzt und sich bei 118° unter Aufschäumen und Dunkelwerden zersetzt. In Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, in Petroläther schwer, in Wasser unlöslich; eine Mischung von Benzol und Petroläther eignet sich besonders gut zur Reinigung der Substanz.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2129 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1290 *g* H_2O und 0·4473 *g* CO_2.

II. 0·2692 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1013 *g* AgBr.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{24}H_{33}BrO_6$
C	57·29	—	57·94
H	6·73	—	6·64
Br..........	—	16·01	16·09

Es war demnach ein Monobromsubstitutionsprodukt des Elaterins entstanden. Die Zusammensetzung der Verbindung ist gleichzeitig ein Beweis für die Richtigkeit der zu Grunde gelegten Formel des Elaterins $C_{24}H_{34}O_6$.

Diacetylelaterin.

3 *g* Elaterin wurden mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei Gelbfärbung eintrat.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser übergossen, mehrere Stunden stehen gelassen, hierauf noch innig mit Wasser verrieben und schließlich abgesaugt. Das Rohprodukt ist eine schwefelgelbe Masse, die in Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Eisessig und Benzol schon in der Kälte leicht löslich ist; in Wasser ist es unlöslich. Alle Bemühungen, das Acetylprodukt kristallisiert zu erhalten, waren vergeblich, so daß es schließlich durch Lösen in Eisessig und Fällung durch Wasser gereinigt wurde. Man erhält es auf diesem Wege als gelbliche flockige Ausscheidung (I), die in trockenem Zustande bei 124° schmilzt.

Um halbwegs Gewähr für die Reinheit des Präparates zu haben, wurde ein Teil in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt, dies Verfahren nochmals wiederholt und das so gewonnene Produkt (II) mit dem früher erhaltenen (I) verglichen. Es zeigte sowohl im Schmelzpunkt als auch, wie die nachstehenden Analysen dartun, in der Zusammensetzung völlige Übereinstimmung.

I. 0·1673 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1129 *g* H_2O und 0·4118 *g* CO_2.

II. 0·1829 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1248 *g* H_2O und 0·4508 *g* CO_2.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für		
	I.	II.	$C_{26}H_{34}O_7$	$C_{28}H_{36}O_8$	$C_{28}H_{38}O_8$
H	7·49	7·58	7·42	7·20	7·57
C	67·13	67·22	68·12	67·20	66·93

Es waren demnach zwei Acetylgruppen in das Molekül des Elaterins eingetreten.

Dihydrazon des Elaterins.

1 *g* Elaterin wurde in heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure und Phenylhydrazin versetzt und hierauf zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die rote Flüssigkeit bleibt beim Erkalten klar, liefert aber beim Eingießen in kaltes Wasser eine orange gefärbte Ausscheidung. Diese wurde abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure und dann mit Wasser gründlich gewaschen. Nach dem Trocknen stellt das Hydrazon eine gelbe, amorphe Masse dar, die sich in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht mit roter Farbe löst. Zur weiteren Reinigung wurde das Hydrazon mehrere Male aus alkoholischer Lösung durch Wasser ausgeschieden.

Die Verbindung zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 158° beginnt sie zu sintern, erweicht dann allmählich immer mehr, bis bei 170° Gasentwicklung eintritt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0·2291 *g* im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz gaben 0·1570 *g* H_2O und 0·6082 *g* CO_2.

II. 0·2660 *g* getrocknete Substanz gaben 22·4 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18° und 723 *mm*.

III. (Neue Darstellung.) 0·2335 *g* getrocknete Substanz gaben 20·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 737 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{36}H_{46}O_4N_4$	$C_{36}H_{44}O_4N_4$
C	72·40	—	—	72·24	72·48
H	7·61	—	—	7·69	7·39
N	—	9·36	9·80	9·37	9·39

Digitized by Google

Wird das Hydrazon mit Kalilauge gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit rosenrot, ohne daß sich jedoch das Hydrazon auffallend verändert.

Kochen mit verdünnter Salzsäure verändert nicht, konzentrierte führt teilweise Verharzung herbei und die Flüssigkeit färbt sich braunrot; wird die braune Lösung abfiltriert und dann mit Wasser verdünnt, so fallen gelbe Flocken aus, die vermutlich aus unverändertem Hydrazon bestehen.

Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure auf das Elaterin.

6 *g* Elaterin wurden mit 50 cm^3 Alkohol und 10 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure auf 10 cm^3 Wasser) zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Elaterin geht dabei allmählich in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich rötlich. Da beim Erkalten keine Ausscheidung eintrat, wurde in viel kaltes Wasser gegossen, wobei eine weiße, flockige, amorphe Masse ausfiel. Diese wurde abfiltriert und Rückstand *(R)* und Filtrat *(F)* getrennt untersucht.

Das Filtrat *(F)*, das schwach nach Essigäther roch, wurde zunächst durch Baryumcarbonat neutralisiert, dann filtriert und die klare Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der Rückstand lieferte nach dem Digerieren mit Wasser und neuerlichem Filtrieren eine Lösung, die mit Sicherheit die Anwesenheit eines Acetates erkennen ließ; es war sonach aus dem Elaterin Essigsäure abgespalten worden.

Der Rückstand *(R)* wurde zur Reinigung in Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und die ausfallenden weißen Flocken abfiltriert und getrocknet. Man erhält so eine blendend weiße amorphe Masse, die beim Reiben stark elektrisch wird und sich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisesig schon in der Kälte spielend leicht löst. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt die Substanz einen Geruch nach brennendem Harz.

Von Kalilauge wird die Verbindung nur sehr schwer gelöst. Der Schmelzpunkt ist unscharf; bei 130° tritt Sintern, zwischen 140 bis 150° das eigentliche Schmelzen ein.

Digitized by Google

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. $0\cdot2273\,g$ im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz gaben $0\cdot1722\,g$ H_2O und $0\cdot5856\,g$ CO_2.

II. (Neue Darstellung.) $0\cdot2008\,g$ getrocknete Substanz gaben $0\cdot1530\,g$ H_2O und $0\cdot5132\,g$ CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{22}H_{30}O_5$	$C_{22}H_{32}O_5$
H	8·42	8·46	8·02	8·51
C	70·26	69·70	70·59	70·21

Die Zusammensetzung der Verbindung unterscheidet sich demnach von der des Elaterins durch den Mindergehalt einer Acetylgruppe; daß sie aller Voraussicht nach mit dem Körper, den Berg aus Elaterin durch alkoholische Kalilauge erhielt (von dem er aber keine Analyse mitteilt) identisch ist, soll ihr auch der Name Elateridin beigelegt werden.

Besonders bemerkt sei, daß wässerige Schwefelsäure selbst bei längerem Kochen keine nennenswerte Lösung herbeiführt.

Acetylelateridin.

$2^1/_2\,g$ Elateridin wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen und damit unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Die hiedurch erzeugte feste Ausscheidung wurde in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung in viel Wasser, das etwas mit Salzsäure angesäuert war, gegossen und dies Verfahren einige Male wiederholt.

Man erhält so eine gelbliche Fällung, die in getrocknetem Zustande eine gelbe amorphe Masse bildet, die in Alkohol und Äther sehr leicht, in Wasser unlöslich ist. Kalilauge löst die Verbindung in der Kälte nicht. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt bei 130° Sintern und zwischen 140 und 150° allmähliches Zerfließen ein; betont sei, daß hiebei die Schnelligkeit des Erhitzens von Einfluß ist — obige Zahlen gelten für rasches Erwärmen.

Digitized by Google

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

I. 0·1992 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1390 *g* H_2O und 0·5026 *g* CO_2.

II. (Andere Fraktion.) 0·1142 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·0802 *g* H_2O und 0·2877 *g* CO_2.

III. (Neue Darstellung.) 0·2193 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1529 *g* H_2O und 0·5504 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	Monoacetylelateridin	Triacetylelateridin
H	7·76	7·80	7·75	8·13	7·57
C	68·81	68·77	68·45	68·85	66·93

Es war demnach nur eine Acetylgruppe in das Molekül des Elateridins eingetreten. Da bei der Verseifung des Elaterins eine Hydroxylgruppe neu entstehen muß, Elaterin selbst aber eine Diacetylverbindung liefert, so wäre eigentlich ein Triacetylderivat zu erwarten gewesen und obiger Acetylierungsversuch ursprünglich auch nur als Kontrollversuch gedacht.

Daß die Bildung des Monoacetylelateridins keinem Zufalle zuzuschreiben ist, geht daraus hervor, daß bei zwei verschiedenen Darstellungen mit Elateridin verschiedener Herkunft beide Male dieselbe Verbindung erhalten wurde. Es sei übrigens noch ausdrücklich betont, daß jedesmal mit einem großen Überschusse an Essigsäureanhydrid gearbeitet wurde.

Es ist auch nicht gelungen, durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure zum Essigsäureanhydrid bessere Resultate zu erzielen, denn die Schwefelsäure scheint tiefer gehende Veränderungen zu bewirken; schon wenige Tropfen riefen eine intensive Dunkelfärbung hervor und Wasser schied dann aus der Reaktionsmasse eine dunkel gefärbte Masse aus.

Einwirkung von Kalilauge auf das Elaterin.

$3\frac{1}{2}$ *g* Elaterin wurden mit 100 cm^3 Kalilauge (12 *g* KOH in 100 cm^3 H_2O gelöst) eine halbe Stunde gekocht, wobei vollständige Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch gelbe Flocken *(F)* zur Ausscheidung

Digitized by Google

kamen, die abfiltriert wurden. Aus dem Filtrat konnte durch Ausschütteln mit Äther noch eine geringe Menge Substanz erhalten werden, die in ihren Eigenschaften mit *(F)* übereinstimmte, also vermutlich dieselbe Verbindung war; zu seiner genauen Identifizierung reichte die geringe Menge um so weniger aus, als sie ebenso wie *(F)* amorph war. Die Ausscheidung *(F)* stellte nach dem Trocknen ein bräunlichgelbes amorphes Pulver dar, das sich in Sodalösung leicht unter Kohlendioxydentwicklung mit gelber Farbe löst. Zur Reinigung wurde in Natriumcarbonat gelöst, hierauf mit Salzsäure angesäuert und die ausfallenden Flocken abfiltriert; das Filtrat wurde mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand *(A)* und die durch Salzsäure gefällte Säure *(B)* zeigten äußerlich, in Bezug auf Löslichkeit und Verhalten beim Erhitzen, völlige Übereinstimmung. Beide Substanzen waren in Alkohol, Äther, Eisessig leicht, in Benzol und Wasser nur schwer löslich; auf heißem Wasser schmilzt die Verbindung zu einer harzigen Masse. Beim Erhitzen in der Kapillare tritt das Schmelzen allmählich zwischen 70 bis 80° ein.

Die Analysen führten zu folgenden Werten:

I. (Substanz *B*.) 0·2586 *g* lufttrockene Substanz gaben im Vakuum über Schwefelsäure 0·0176 *g* H_2O ab.

II. (Substanz *B*.) 0·2410 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1791 *g* H_2O und 0·5946 *g* CO_2.

III. (Substanz *A*.) 0·1999 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1493 *g* H_2O und 0·4994 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{22}H_{32}O_6+1^1/_2 H_2O$	$C_{22}H_{32}O_6$
C	—	67·29	68·14	—	67·35
H	—	8·25	8·29	—	8·16
H_2O	6·80	—	—	6·44	—

Die Säure, der vorläufig der Name Elaterinsäure beigelegt werden soll, unterscheidet sich, wie ersichtlich, vom Elateridin bloß durch den Mehrgehalt an einem Sauerstoffatom. Ob sie mit der Elaterinsäure Berg's identisch ist, bleibt vorläufig unentschieden, da Berg weder seine Arbeitsmethode genauer mitteilt noch Analysenresultate angibt.

Digitized by Google

Methylester der Elaterinsäure.

1 *g* Elaterinsäure wurde mit 40 cm^3 absolutem Methylalkohol und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Alkohol wurde dann größtenteils verdunsten gelassen und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Substanz zeigte nach der Reinigung durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Wasser den Schmelzpunkt 85 bis 90°. In Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig ist sie schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser unlöslich, ebenso auch in Sodalösung und Kalilauge.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel gab folgendes Resultat:

0·2023 *g* gaben 0·0995 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für 1 $O.CH_3$ in $C_{22}H_{33}O_6$
$O.CH_3$	6·49	7·90

Bemerkt sei, daß die Substanz durch die Jodwasserstoffsäure vollständig verharzt worden war.

Verbindung der Elaterinsäure mit Phenylhydrazin.

Eine geringe Menge Elaterinsäure wurde mit Phenylhydrazin und Essigsäure in alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Reaktionsprodukt lieferte beim Eingießen in Wasser eine gelbbräunliche Ausscheidung, die, abfiltriert, zuerst mit Essigsäure und schließlich mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde die Substanz nun in Alkohol gelöst und darauf durch Eingießen in Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, wieder zur Ausscheidung gebracht.

Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig leicht, etwas schwerer in Äther und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Kalilauge und Natriumcarbonat lösen in der Kälte nicht merklich; beim Kochen mit Kalilauge tritt der Geruch nach Phenyl-

Digitized by Google

hydrazin auf und die Substanz löst sich teilweise, wobei gleichzeitig harzartige Flocken sichtbar werden. Beim Erhitzen tritt bei 125° Sintern ein, gegen 140° verflüssigt sich die Substanz.

Die Analyse ergab folgenden Wert:

0·2798 *g* exsikkatortrockene Substanz gaben 15·6 *cm*³ feuchten N bei 17° C. und 729 *mm*.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{38}O_5N_2$	Berechnet für $C_{28}H_{40}O_6N_2$
N	6·20	5·81	5·60

Nach dem Ergebnis der Analyse scheint demnach keine einfache Salzbildung, sondern eine Verbindung unter Austritt von Wasser stattgefunden zu haben.

Oxydation des Elaterins mittels Chromsäure.

5 *g* Elaterin wurden in heißem Eisessig gelöst und hiezu allmählich eine Lösung von 5 *g* Chromtrioxyd in Eisessig (30 *cm*³) gesetzt. Die Flüssigkeit erwärmt sich beim Zusatz der Chromsäure so stark, daß sie beständig ohne äußere Wärmezufuhr im Sieden bleibt.

Wird die Flüssigkeit nach Beendigung der Reaktion mit Wasser stark verdünnt, so tritt die Abscheidung von gelblichweißen Flocken ein, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen zu gelblichen Krusten zusammenschrumpfen. In Alkohol zerfließt die trockene Substanz und liefert eine rotbraune Lösung, aus der sie durch Wasser wieder ausgefällt werden kann. Die auf diesem Wege gereinigte Verbindung ist in Natriumcarbonat in der Kälte fast unlöslich (die Flüssigkeit färbt sich schwach gelb) und selbst beim Kochen tritt nur sehr langsam Lösung ein, vermutlich teilweise wohl auch deshalb, weil die geschmolzene Substanz nur wenig Angriffspunkte bietet. Kalilauge löst schon in der Kälte bis auf einen geringen Rest alles auf; aus dieser Lösung können durch Salzsäure wieder weiße Flocken gefällt werden, doch scheint hiebei eine Veränderung stattgefunden zu haben, denn die Verbindung ist jetzt schon in der Kälte sehr leicht unter Kohlendioxydentwicklung in

Digitized by Google

Natriumcarbonat löslich. Der Schmelzpunkt ist ebenfalls verändert, denn während die ursprüngliche Verbindung zwischen 115 bis 120° schmolz (Sintern schon bei 100°), tritt jetzt das Schmelzen schon etwas unter 100° ein; doch soll auf diesen Umstand weniger Gewicht gelegt werden, da beide Substanzen amorph sind.

Die Analyse der beiden Verbindungen führte zu folgenden Werten:

I. (Ursprüngliche Substanz.) 0·1824 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1202 *g* H_2O und 0·4473 *g* CO_2.

II. (Nach der Lösung in Kalilauge und Wiederausfällen durch Salzsäure.) 0·1954 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·1280 *g* H_2O und 0·4839 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	
	I.	II.
C	66·88	67·54
H	7·32	7·28

Die Zusammensetzung der Verbindung hat sich also merkwürdigerweise nur sehr wenig verändert, und zwar ist der Kohlenstoffgehalt nach dem Lösen in Kalilauge etwas höher geworden. Da beim Lösen in Alkalien zu erwarten wäre, daß eine Wasseraufnahme eintritt, indem eine etwa vorhandene Laktonbindung gelöst wird, ist dies eigentlich befremdend.

Am naheliegendsten ist deshalb die Vermutung, daß die Salzsäure wieder Wasserabspaltung bewirkt, daß aber die Verbindung gleichzeitig irgend eine Umlagerung erleidet, die ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat erhöht.

Die Aufklärung dieser Angelegenheit muß der weiteren Untersuchung vorbehalten werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

Über Indolinone

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

An die vor 10 Jahren unter dem Titel: »Über Indolinone« begonnenen[1] und von mir,[2] endlich von H. Schwarz[3] fortgesetzten Untersuchungen reihe ich im folgenden die Darstellung und Beschreibung zweier Indolinone an, die ich aus dem Ortho- und Paratolylhydrazide der Isobuttersäure schon vor einem Jahre dargestellt, aber noch nicht veröffentlicht habe.

B 1-Methyl-*Pr* 3, 3-Dimethylindolinon.

Dieses Indolinon bildet sich aus dem Orthotolylhydrazide der Isobuttersäure durch Erwärmen mit Kalk nach dem Schema:

$$C_7H_7NHNHCO-CH(CH_3)_2 \rightarrow C_7H_6\begin{matrix} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}\!\!>CO + NH_3.$$

Zur Darstellung des Ausgangsmaterials erwärmte ich ein Gemisch gleicher Teile Orthotolylhydrazin und Isobuttersäure

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 479 (1896).

[2] Ebenda, *18*, 95 und 527 (1897).

[3] Ebenda, *24*, 568 (1903).

Digitized by Google

im Paraffinbade 3 Stunden hindurch auf 130°. Das Reaktionsgemisch wurde vor dem Erstarren in Wasser gegossen, damit verrieben, bis sich ein kristallinischer Brei bildete, der auf der Saugplatte gesammelt und an der Luft, schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Menge des so gewonnenen, noch nicht vollkommen reinen Hydrazids erreichte nur annähernd die des verwendeten Tolylhydrazins. Zur Reinigung wurde das Hydrazid in möglichst wenig Benzol unter Erwärmen gelöst und aus dieser Lösung durch Petroläther gefällt. So dargestellt, bildet das Orthotolylhydrazid der Isobuttersäure fettglänzende Kristallblättchen, die bei 93° schmelzen.

Zur Überführung in das Indolinon habe ich dieses Hydrazid mit der vierfachen Menge eines Kalkpulvers, das ich durch Löschen von Stücken gebrannten Kalkes und abermaliges Glühen hergestellt hatte, innig verrieben und in einem Glaskolben im Paraffinbad erwärmt, während gleichzeitig ein Wasserstoffstrom das beim Erwärmen austretende Ammoniak über eine gemessene Menge Normalsalzsäure führte. Erst als die Temperatur des Paraffinbades 190° erreichte, war eine lebhafte Ammoniakabgabe bemerkbar, die nach halbstündigem Erwärmen auf 190 bis 200° beendet war. Durch Titration konnte ich feststellen, daß gegen 70% der nach obigem Schema berechneten Menge Ammoniak ausgetreten waren.

Zur Gewinnung des mit dem Kalk zu leicht zerdrückbaren Klumpen vereinigten Indolinons wurde der Inhalt des Kolbens in Wasser geschüttet, mit Salzsäure übersättigt und das nach dem Erkalten ausgeschiedene kristallinische Produkt, das meist blaßrot gefärbt war, auf der Saugplatte gesammelt.

Die Menge des getrockneten Indolinons betrug 60% des verwendeten Hydrazids.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus warmem Weingeist, der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, stellte das Indolinon farblose, rhombenförmige Blättchen dar, die bei 150° schmolzen und nach wiederholtem Umkristallisieren denselben Schmelzpunkt zeigten. Dieses Indolinon läßt sich bei gewöhnlichem Drucke zwischen 285 und 295° ohne Zersetzung destillieren und bildet dabei ein gelbliches Öl, das

Digitized by Google

in der Kälte sofort erstarrt. Der Schmelzpunkt des destillierten und nachträglich wieder aus Weingeist umkristallisierten Indolinons liegt bei 150°.

Daß dieses Indolinon die oben vorausgesetzte Zusammensetzung hat, wurde durch die Elementaranalyse und die Berechnung des Molekulargewichtes aus der beobachteten Siedepunktserhöhung von reinem Benzol bestätigt.

I. 0·2588 *g* Substanz gaben 0·7129 *g* Kohlendioxyd und 0·1789 *g* Wasser.

II. 0·3108 *g* Substanz gaben 24·1 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 23·5° C. und 712 *mm* Barometerstand.

III. In 17·06 *g* Benzol gelöst, bewirkten 0·0799 *g*, 0·1535 *g* und 0·228 *g* eine Siedepunktserhöhung von 0·066°, 0·113° und 0·159° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$
	I	II	
C	75·12	—	75·43
H	7·68	—	7·43
N	—	8·13	8·02

Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet
III	185, 207, 219	175·2

Das Indolinon ist in kaltem Wasser unlöslich, in Weingeist, Äther, Benzol, Eisessig leicht löslich, ferner geht es mit konzentrierten Mineralsäuren und konzentrierter Kalilauge in Lösung.

Die mit konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte bewirkte farblose Lösung wird auf Zugabe von Braunstein oder Kaliumbichromat vorübergehend intensiv karminrot.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch dieses Indolinon selbst beim Erwärmen nicht reduziert. Ebenso bleibt Fehlingsche Lösung, selbst wenn sie damit gekocht wird, unverändert.

Digitized by Google

Silbersalz.

Wird eine alkoholische Lösung des Indolinons mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Weingeist vermischt und die für das verwendete Indolinon berechnete Menge Ammoniak in alkoholischer Lösung zugesetzt, so scheidet sich allmählich ein weißer, voluminöser Niederschlag eines Silbersalzes ab, der beim Auswaschen mit verdünntem Weingeist dichter und kristallinisch wird. Das Salz stellt dann unter dem Mikroskop farblose, säulenförmige Kristalle dar.

0·1973 *g* dieses Silbersalzes gaben nach dem Glühen 0·0757 *g* metallisches Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}ONAg$
Ag	38·36	38·26

Bromderivat.

Gesättigtes Bromwasser fällt aus der durch Schütteln von Indolinon mit Salzsäure (1·19 spez. Gew.) erhaltenen Mischung ein weißes, kristallinisches Produkt. Nach zweitägigem Stehen mit überschüssigem Bromwasser wurde das Produkt so oft aus warmem Weingeist umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt der erhaltenen Kristalle sich nicht mehr änderte. Ich erhielt so unter erheblichem Verluste rechteckige Kristallblättchen vom Schmelzpunkt 179 bis 180°.

Das Bromderivat löst sich in warmer Natronlauge auf, jedoch wird ihm weder durch Kochen mit wässeriger noch mit alkoholischer Natronlauge Brom entzogen.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Braunstein oder Kaliumbichromat noch die rote Farbenreaktion des ursprünglichen Indolinons.

Die Analyse ergab, daß dieses Indolinon bei der Behandlung mit Bromwasser nur ein Atom Brom, und zwar, wie aus dem Verhalten zu Natronlauge geschlossen werden kann, im

Digitized by Google

Benzolring des Moleküls aufgenommen hat. Es ist dies auffällig, da das entsprechende, aus dem Phenylhydrazide der Isobuttersäure gewonnene Indolinon bei derselben Behandlung 2 Atome Brom aufnimmt.[1]

0·3509 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2578 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}ONBr$
Br..........	31·18	31·47

_B_ 3-Methyl-_Pr_ 3, 3-Dimethylindolinon.[2]

Dieses Indolinon entsteht in analoger Weise aus dem Paratolylhydrazide der Isobuttersäure.

Zur Darstellung des hiezu erforderlichen Hydrazids wurden gleiche Teile Paratolylhydrazin und Isobuttersäure zunächst 3 Stunden hindurch im kochenden Wasserbade, dann noch 2 Stunden lang im bis 120° erhitzten Paraffinbade erwärmt.

Das vor dem vollständigen Erkalten eben noch flüssige Gemisch wurde in einen geräumigen Glaskolben gegossen, mit Petroläther überschichtet und damit bis zur völligen Verteilung durchgeschüttelt. Der dadurch erhaltene Kristallbrei konnte durch wiederholtes Waschen mit Petroläther vollkommen und ohne erheblichen Verlust gereinigt werden.

Dieses Hydrazid war mit nur schlechter Ausbeute erhalten worden, da sich während des Erhitzens der Komponenten

---

[1] Monatshefte für Chemie, *17*, 277 (1896).

[2] Dieses Indolinon wurde von meinem Schüler, D. Grgin, gelegentlich der Untersuchung einer Indoleninbase vor kurzem erhalten, konnte aber aus Mangel an Material nicht hinreichend gereinigt werden. Die in dessen Abhandlung für das Indolinon und dessen Bromderivat angegebenen Schmelzpunkte sind daher nach den hier vorliegenden Angaben zu korrigieren.

Digitized by Google

flüchtige stickstoffhaltige Produkte bildeten. Es stellt weiße Blättchen dar, die bei 147 bis 148° schmelzen.

Zur Bildung des Indolinons mußte dieses Hydrazid nach dem Vermischen mit Kalk eine halbe Stunde hindurch im Paraffinbad auf 220 bis 240° erwärmt werden.

Die dabei abgegebene Menge Ammoniak betrug 82% der für den vollständigen Zerfall in Ammoniak und Indolinon berechneten.

Nach dem Eintragen des nur schwach gelbbraun gefärbten Gemenges von Kalk und Indolinon in Wasser und Übersättigen mit Salzsäure blieb das Indolinon als rötlichweiße Kristallmasse zurück, die nach dem Auswaschen und Trocknen 64% des verwendeten Hydrazids betrug.

Zur Reinigung wurde dieses Produkt mit Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gekocht und aus dem Filtrat durch Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser abgeschieden. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich das Indolinon meist in Form von farblosen Blättchen, zuweilen aber auch in Form von Nadeln. Beide Formen zeigten bei langsamer Steigerung der Temperatur denselben Schmelzpunkt von 144 bis 145°. Bei rascher Steigerung der Temperatur jedoch konnte ich beobachten, daß die in Nadeln kristallisierte Substanz schon bei 140° vollkommen sich verflüssigte. Es scheint demnach dieses Indolinon ebenso, wie ich dies beim Atroxindol beobachtete,[1] in zwei Modifikationen aufzutreten.

Die Elementaranalyse wie auch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung von reinem Benzol bestätigten die gemäß der Bildung voraussehbare Zusammensetzung.

I. 0·2583 *g* Substanz gaben 0·7145 *g* Kohlendioxyd und 0·1734 *g* Wasser.

II. 0·3011 *g* Substanz gaben 24·0 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 699 *mm* Barometerstand.

III. In 19·2 *g* Benzol gelöst, bewirkten 0·1054 *g*, 0·1590 *g* und 0·2660 *g* eine Siedepunktserhöhung von 0·084°, 0·121° und 0·181°.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 535 (1897).

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{11}H_{13}ON$
C	75·44	—	75·43
H	7·46	—	7·43
N	—	8·39	8·02

Molekulargewicht:

	Gefunden	Berechnet
III	170, 179, 199	175·2

Dieses Indolinon ist in kaltem Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol und warmem Benzol leicht löslich.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist farblos und wird durch die Zugabe von Braunstein oder Kaliumbichromat nicht auffällig gefärbt.

Von konzentrierter Natronlauge wird es beim Erwärmen gelöst. Diese Lösung scheidet beim Erkalten lange Kristallnadeln, vermutlich ein Natriumsalz, ab. Dieses Salz konnte nicht isoliert werden, hingegen läßt sich das

Silbersalz

leicht erhalten, wenn zur Lösung des Indolinons in Weingeist alkoholische Silbernitratlösung und die dem verwendeten Indolinon äquivalente Menge Ammoniak als alkoholisches Ammoniak zugesetzt wird.

Das Silbersalz fällt gelatinös aus und läßt sich nur schwierig auswaschen.

0·2916 *g* im Dunkeln an der Luft und dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Salz gaben 0·1103 *g* elementares Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}ONAg$
Ag	37·83	38·26

Digitized by Google

Bromderivat.

Wird das Indolinon in kalter Salzsäure (spez. Gew. 1·19) gelöst und mit gesättigtem Bromwasser im Überschuß versetzt, so fällt ein weißes, kristallinisches Bromprodukt, das, aus heißem Weingeist mehrmals umkristallisiert, lange Kristallprismen darstellt, die bei 214° schmelzen.

0·2769 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2037 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}ONBr$
Br..........	31·31	31·47

Nach dem Ergebnisse dieser Untersuchung lassen also auch die Tolylhydrazide beim Erwärmen mit Kalk die Indolinonbildung zu; es ist dies insofern bemerkenswert, als daraus hervorgeht, daß selbst ein in der Orthostellung zur Hydrazingruppe befindliches Methyl den Ringschluß nicht erschwert und auch selbst nicht an dem Ringschlusse beteiligt ist, der dann zu einem Chinolinderivat hätte führen müssen.

Die Bildung von Indolinonen aus den Säurehydraziden des Phenyl- und Tolylhydrazins sowie des asymmetrischen Methylphenylhydrazins hat sich als eine allgemeine Reaktion erwiesen, die allerdings sich nicht in allen Fällen gleich leicht und daher auch nicht mit gleich guter Ausbeute an Indolinonen vollzieht. Immer geht die Reaktion nach folgendem Schema vor sich:

```
        CH
CH  /      \  C|H
   |        |  |________         ____________
   |        |C—NR—|NH|—CO—C|H| R1 R2         →  NH3 +
CH  \      /       ‾‾‾‾       ‾‾‾
        CH
                                             CH
                                          /      \ C
                                    CH  /          \_______ C R1R2
                               +       |           |         |
                                    CH  \          /C\       | CO
                                          \      /     \   /
                                             CH          N
                                                         R
```

wobei R, R_1, R_2 Alkyle oder Wasserstoffatome, endlich R_1 auch das Radikal Phenyl bedeuten kann.

Digitized by Google

Diese Reaktion tritt nicht bloß dann ein, wenn dem Carbonyl eine Methingruppe benachbart ist, eine Bedingung, die bei der von mir aufgefundenen Bildungsweise von Indolinbasen an den dazu verwendbaren Aldehyden und Ketonen erfüllt sein muß, sondern sie vollzieht sich auch, wenn eine Methylen- und Methylgruppe benachbart ist; im letzten Falle wurde allerdings immer nur eine geringe Ausbeute an Indolinonen erhalten.

Es wurden mit Hilfe dieser Reaktion folgende Indolinone dargestellt:

Pr 2-Indolinon, aus Phenylhydrazin und Essigsäure,[1] geringe Ausbeute;

Pr 1^n-Methyl-2-Indolinon, aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Essigsäure,[2] geringe Ausbeute;

Pr 3-Methyl-2-Indolinon, aus Phenylhydrazin und Propionsäure,[3] 78% Ausbeute;

Pr 1^n-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon, aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Propionsäure,[4] 50% Ausbeute;

Pr 3-Äthyl-2-Indolinon, aus Phenylhydrazin und normaler Buttersäure,[5] 70% Ausbeute;

Pr 3,3-Dimethyl-2-Indolinon, aus Phenylhydrazin und Isobuttersäure,[6] 67% Ausbeute;

Pr 1^n-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Isobuttersäure,[7] 60% Ausbeute;

Pr 3-Isopropyl-2-Indolinon, aus Phenylhydrazin und Isopropylessigsäure,[8] dargestellt von H. Schwarz;

---

1 Monatshefte für Chemie, *18*, 527 (1897).
2 Ebenda, *17*, 483 (1896).
3 Ebenda, *18*, 533 (1897).
4 Ebenda, *17*, 484 (1896).
5 Ebenda, *18*, 539 (1897).
6 Ebenda, *18*, 95 (1897).
7 Ebenda, *17*, 481 (1896).
8 Ebenda, *24*, 568 (1903).

Digitized by Google

Pr 1^{n}-Methyl-3-Isopropyl-2-Indolinon, aus asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Isopropylessigsäure,[1] dargestellt von H. Schwarz;

Pr 3-Phenyl-2-Indolinon; aus Phenylhydrazin und Phenylessigsäure,[2] 85°/$_0$ Ausbeute;

B 1-Methyl-*Pr* 3, 3-Dimethyl-2-Indolinon, aus Orthotolylhydrazin und Isobuttersäure, 60°/$_0$ Ausbeute.

B 3-Methyl-*Pr* 3, 3-Dimethyl-2-Indolinon aus Paratolylhydrazin und Isobuttersäure, mit 64°/$_0$ Ausbeute.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 576 (1903).

[2] Ebenda, *18*, 547 (1897).

Digitized by Google

Studien über die Vorgänge beim Färben animalischer Textilfasern

(III. Mitteilung)

von

P. Gelmo und **W. Suida.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Oktober 1906.)

1. Behandlung der Wolle mit alkoholischen Säuren.

In Fortsetzung unserer Studien[1] über die Vorgänge beim Färben animalischer Fasern, haben wir nunmehr auch neben dem Verhalten der alkoholischen Schwefelsäure jenes von alkoholischer Salzsäure und alkoholischer Phosphorsäure gegenüber Schafwolle einer Prüfung unterworfen.

Zu diesem Behufe wurden je 80 *g* der Wolle[2] vergleichsweise mit je 10% des Wollgewichtes an englischer Schwefelsäure, konzentrierter Salzsäure oder sirupförmiger Phosphorsäure (Dichte = 1·70) und drei Liter 95prozentigen Alkohols in einem Kolben am Rückflußkühler bei Wasserbadtemperatur eine Stunde lang erhitzt. Nach dieser Zeit wurde die behandelte Wolle mit kaltem destillierten Wasser gründlich bis zum Aufhören der jeweiligen Säurereaktion gewaschen, getrocknet und die Hälfte der Wolle einer Titration mit $^n/_{10}$ Schwefelsäure, $^n/_{10}$ Salzsäure und $^n/_{10}$ Ammoniak in derselben Weise, wie in den früheren Arbeiten beschrieben wurde, unterworfen. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

---

1 Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXV, Abt. IIb, Jänner 1906.

2 Zu allen Versuchen wurde dieselbe Wolle benützt, welche schon als Ausgangsmaterial bei den früheren Arbeiten diente.

Digitized by Google

Tabelle I.

	Dauer der Behandlung	Aufgenommen Prozent			Verhältnis von		
		$^{n}/_{10}$ Schwefelsäure	$^{n}/_{10}$ Salzsäure	$^{n}/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$^{1}/_{2}$ Schwefelsäure
Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure	1 Stunde	2·60	1·43	0·49	1	1·34	1·83
Behandlung mit alkoholischer Salzsäure	1 Stunde	3·30	2·31	0·25	1	4·40	4·62
Behandlung mit alkoholischer Phosphorsäure	1 Stunde	3·52	2·35	0·28	1	3·95	4·34

Die zweite Hälfte der mit alkoholischen Säuren behandelten Wollen (im Gewichte von je 40 *g*) wurde mit einer wässerigen Lösung von 8·5 *g* Ammoncarbonat in drei Liter Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade gehalten, hierauf mit kaltem destillierten Wasser so lange gewaschen, bis keine alkalische Reaktion des Waschwassers mehr nachzuweisen war. Hierauf wurde die so behandelte Wolle getrocknet und neuerdings der Titration mit $^{n}/_{10}$ Säuren, beziehungsweise $^{n}/_{10}$ Ammoniak unterworfen; die jeweilig erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle II zum Ausdruck gebracht.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich zunächst, daß nicht nur bei der Behandlung mit alkoholischer Schwefelsäure, sondern auch bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure oder alkoholischer Phosphorsäure eine starke Absättigung der basischen Eigenschaften der Wolle stattgefunden hat. Entsprechend der hiedurch konstatierten Aufnahme von Säure, fällt auch die Titration der sauren Eigenschaften der behandelten Wolle mit Ammoniak höher aus. Bezüglich der einzelnen Säuren ergibt sich ferner, daß die Salzsäure und Phosphorsäure in annähernd äquivalenter Menge aufgenommen wurden. Diese

Digitized by Google

Tabelle II.

		Aufgenommen Prozent			Verhältnis von		
		$^n/_{10}$ Schwefelsäure	$^n/_{10}$ Salzsäure	$^n/_{10}$ Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	$^1/_2$ Schwefelsäure
Wolle mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt	1 Stunde lang mit Ammoncarbonatlösung behandelt	3·81	2·60	0·098	1	12·50	13·40
Wolle mit alkoholischer Salzsäure behandelt		4·02	2·63	0·155	1	8·0	8·9
Wolle mit alkoholischer Phosphorsäure behandelt		3·67	2·45	0·212	1	5·46	6·01

zwei Säuren werden aber auch bei dem Verseifen mit Ammoncarbonatlösung offenbar viel schwerer entfernt als die Schwefelsäure. Entsprechend der Bildung einer schwefelsauren Wolle kann man unter diesem Umstand also auch von der Bildung salzartiger Verbindungen der Salzsäure, beziehungsweise Phosphorsäure mit Wolle sprechen. Es sei hier noch bemerkt, daß die nunmehr gewonnenen Zahlen bei der Behandlung von Wolle mit alkoholischer Schwefelsäure nicht mit jenen in der früheren Mitteilung angegebenen Werten übereinstimmen, was darin seinen Grund hat, daß wir damals 3% Schwefelsäure vom Gewichte der Wolle, diesmal aber 10% Schwefelsäure vom Gewichte der Wolle zu den Versuchen verwendet haben.

Der Einfluß der Behandlung mit diesen alkoholischen Säuren wurde auch durch Vergleichsfärbungen der behandelten Wolle parallel mit der unbehandelten Wolle bekräftigt. Die Ausfärbungen geschahen mit je 3% des Gewichtes der Wolle an Farbstoff (Fuchsin, kleine Kristalle M. L. Br., Nilblau 2 B., B. A. S. F., Echtviolett bläulich By und Kristallponceau 6 R., M. L. Br.) unter sonst ganz gleichen Umständen im neutralen Färbebade.

Digitized by Google

Es ergab sich hiebei, daß die mit alkoholischen Säuren behandelten Wollen von basischen Farbstoffen sehr schlecht, von sauren Farbstoffen sehr intensiv angefärbt wurden. Den geringsten Einfluß auf die Intensität der Färbungen übte unter den drei gewählten Säuren die Phosphorsäure aus.

Um nun noch den Einfluß starker Säure bei möglichster Abwesenheit von Wasser kennen zu lernen, haben wir 10 *g* bei 100° C. getrockneter Wolle noch warm in einen Liter absoluten Alkohol eingelegt und in das verschlossene Gefäß Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, welcher Vorgang etwa 25 Stunden in Anspruch nahm. Hierauf wurde die Wolle fünfmal mit absolutem Alkohol und dann mit kaltem destillierten Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion im Waschwasser gewaschen. Die so behandelte Wolle wurde dann vergleichsweise mit $3^0/_0$ des Wollgewichtes an den schon früher genannten Farbstoffen in neutralem Bade ausgefärbt und jeweilig die Hälfte des Strähnchens einem leichten Seifprozesse durch eine Viertelstunde unterworfen. Hiebei zeigte es sich, daß die so behandelte Wolle von basischen Farbstoffen gar nicht, von sauren Farbstoffen in neutralem Bade intensiv angefärbt wurde, welches Resultat durch den folgenden Seifprozeß nicht geändert wurde. Ein anderer Teil der mit mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem Alkohol behandelten Wolle wurde nach der oben angeführten Waschung über Nacht in eine kalte, verdünnte Ammoncarbonatlösung eingelegt und dann wieder gründlich gewaschen. Die folgenden Ausfärbungen, welche wie bei den früher beschriebenen Proben durchgeführt wurden, ergaben, daß die basischen Farbstoffe äußerst schwach, die sauren Farbstoffe jedoch sehr intensiv anfärbten, daß hingegen bei dem folgenden Seifprozesse sämtliche Färbungen und insbesondere schön die der sauren Farbstoffe fast gänzlich verschwanden.

Durch diesen Prozeß ist also die Wolle derartig verändert worden, daß sie ihre sauren Eigenschaften nahezu ganz eingebüßt hat, daß hingegen ihre basischen Eigenschaften derart modifiziert worden sind, daß ihre Salze mit Farbsäuren die Seifenechtheit verloren haben.

Digitized by Google

2. Behandlung der Wolle mit salpetriger Säure.

Es war nun weiters von Interesse, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Schafwolle titrimetrisch zu verfolgen, um den Einfluß dieser Säure auf das Verhältnis der basischen zu den sauren Eigenschaften der Wolle festzustellen. Zu diesem Behufe haben wir zwei Versuche durchgeführt.

1. Versuch: 40 *g* Wolle wurden zunächst in destilliertem Wasser gut genetzt, scharf ausgewunden, hierauf in einen halben Liter einer Lösung gebracht, welche 1% des Wollgewichtes an salpetriger Säure (hergestellt aus Natriumnitrit und der äquivalenten Menge an Salzsäure) enthielt, und darin über Nacht ungefähr 15 Stunden lang bei Zimmertemperatur liegen gelassen. Hierauf wurde die Wolle mit destilliertem kalten Wasser so lange gewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr im Waschwasser wahrzunehmen war. Die nunmehr getrocknete Wolle wurde in üblicher Weise der Titration unterworfen.

2. Versuch: 40 *g* Wolle wurden in der gleichen Weise wie beim Versuch 1 behandelt, gewaschen und getrocknet; nur wurde hier eine einprozentige Lösung von salpetriger Säure verwendet. Die in dieser viel konzentrierteren Lösung vor sich gehenden Änderungen der sauren und basischen Eigenschaften der Wolle kommen bei den zwei Resultaten der Titration in folgender Tabelle zum Ausdruck.

Tabelle III.

	Aufgenommen Prozent			Verhältnis von		
	n/10 Schwefelsäure	n/10 Salzsäure	n/10 Ammoniak	Ammoniak	Salzsäure	1/2 Schwefelsäure
Wolle mit 1% des Gewichtes an Natriumnitrit behandelt	3·92	2·39	0·192	1	5·9	7·1
Wolle mit einer einprozentigen Lösung von Natriumnitrit behandelt	3·19	1·87	0·42	1	2·12	2·69

Digitized by Google

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die salpetrige Säure zunächst in ähnlichem Sinne wie die anderen Säuren die basischen Eigenschaften der Wolle stark herabsetzt, während die sauren Eigenschaften derselben erhöht werden. Indes wirkt die salpetrige Säure offenbar auch nicht nur basische Eigenschaften absättigend auf Wolle ein, sondern sie bewirkt einen Prozeß, durch welchen die Wolle außerordentlich lichtempfindlich wird.

Diese keineswegs neue Tatsache, welche durch einen Diazotierungsprozeß zu erklären gesucht wurde, ist als ein primärer Prozeß aufzufassen, indem durch eine Versuchsreihe festgestellt werden konnte, daß schon die geringste Menge an salpetriger Säure, selbst in höchster Verdünnung, eine Lichtempfindlichkeit der Wolle bewirkte, welche bei Verwendung größerer Mengen salpetriger Säure so deutlich durch die Farbveränderung der Wolle zum Ausdruck kommt, daß Färbungen mit Teerfarbstoffen mitunter gar nicht mehr zur Wirkung kommen. Dabei wird die Wolle je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure durch das Licht vom blassesten Gelb bis zum intensivsten Braunorange gefärbt, welche Färbungen durch Alkalien noch viel intensiver wurden.

3. Behandlung der Wolle mit Phosphortrichlorid.

Es wurde auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid in der Kälte und in der Wärme auf vorgetrocknete Wolle untersucht. Die derartig behandelten Wollen wurden nach dem Reinigen in üblicher Weise in neutralen Farbbädern ausgefärbt, wobei sich zeigte, daß eine wesentliche Differenz gegenüber unbehandelter Wolle nicht zu konstatieren war.

Digitized by Google

Über Brenzkatechincarbonsäuren

von

Anton Praxmarer.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Die Beobachtung, daß die Einführung von Carboxylgruppen unter Anwendung von Glyzerin und Kaliumbicarbonat beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auch bei jenen Phenolen, die bisher nur unter Druck die Reaktion zuließen, schon in offenen Gefäßen gelingt,[1] ließ es mich angezeigt erscheinen, das Verhalten des Brenzkatechins zu untersuchen.

Es war zu erwarten, daß die Reaktion in dem Sinne verläuft, wie dies Alex. K. Miller[2] bei der Einwirkung von Ammoniumcarbonat auf Brenzkatechin unter Druck bei einer Temperatur von 130 bis 140° festgestellt hat. Darnach sollte sich hiebei hauptsächlich Protokatechusäure neben geringen Mengen von Brenzkatechinorthocarbonsäure bilden.

Zunächst habe ich, um durch eigene Beobachtung die nötige Erfahrung zu machen, die Versuche von Miller genau nach seiner Vorschrift wiederholt. Hiebei mußte ich leider erkennen, daß nur wenige Glasröhren der Einwirkung des Druckes und der alkalischen Flüssigkeit widerstanden und daß außerdem die Ausbeute an Carbonsäure, die überdies auch

---

[1] K. Brunner berichtete hierüber in einer Abteilungssitzung der 77. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Meran. Verhandlungen 1906, II. Teil, p. 91.

[2] Annalen der Chemie, *220,* 113 (1883).

Digitized by Google

dunkel gefärbt war, kaum ein Viertel des verwendeten Brenzkatechins erreichte.

Bei näherer Prüfung dieser erhaltenen Carbonsäure konnte ich mit Hilfe der Eisenreaktion Protokatechusäure nicht auffinden, sondern ich erhielt immer auch bei Prüfung verschiedener durch Umkristallisieren gewonnener Fraktionen eine rein blaue Eisenreaktion, die nach Miller der Brenzkatechinorthocarbonsäure zukommt.

Die Versuche mit Glyzerin und Kaliumbicarbonat ergaben ein Resultat, das mit der Erfahrung, die ich bei Behandlung des Brenzkatechins mit Ammoniumcarbonat nach Miller's Vorschrift erhalten hatte, übereinstimmte. Auch hier konnte ich keine Protokatechusäure nachweisen, wohl aber erkennen, daß bei Einhaltung des folgenden Verfahrens die Ausbeute an Carbonsäure, die fast rein erhalten wurde, zirka 50% betrug.

In einer Kupferflasche wurden auf 2 Teile Glyzerin 1 Teil Brenzkatechin gebracht, die Mischung schwach erwärmt und 2 Teile fein gepulvertes Kaliumbicarbonat vorsichtig nach und nach eingetragen. Sie wurde darauf mit einem doppelt gebohrten Kork versehen, durch welchen zwei Glasröhren führten. Die eine, zur Zufuhr von Kohlensäure, reichte bis zur Mitte der Flasche, die andere, zur Ableitung bestimmte Glasröhre war kürzer und endigte mit ihrem gebogenen Schenkel unter Quecksilber, das nicht so sehr zur Erhöhung des Druckes als zum Abhalten der Luft diente.

So eingerichtet und beschickt, wurde die Flasche in einen Viktor Meyer'schen Trockenkasten eingestellt, der zur Erhaltung einer Temperatur von 180° Phenol als Heizflüssigkeit enthielt. Während des Erhitzens wurde ein konstanter Strom von gewaschener und getrockneter Kohlensäure durchgeleitet. Verschiedene Versuche ergaben, daß die Ausbeute an Carbonsäure am besten war, wenn das Erhitzen auf 180° im Kohlensäurestrom 12 bis 16 Stunden dauerte oder mit Äthylbenzoat als Heizflüssigkeit nur 6 bis 8 Stunden auf 210° erhitzt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit ließ ich die Mischung im Kohlensäurestrom etwas erkalten und versetzte sie mit verdünnter Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, jedoch mit der Vorsicht, daß die etwa austretende Flüssigkeit aufgefangen werden

Digitized by Google

konnte. Bei guter Ausbeute entstand sofort ein Niederschlag von ausgeschiedener Carbonsäure, während in anderen Fällen eine klare, rötlich gefärbte Lösung erhalten wurde. In allen Fällen wurde nun diese Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, wobei Säure und etwa unverändertes Brenzkatechin in Lösung ging. Der ätherischen Lösung wurde die Säure durch Schütteln mit Natriumbicarbonatlösung entzogen. Die alkalische wässerige Flüssigkeit, die sich an der Luft bald dunkelgrün färbte, wurde schnell in verdünnte Salzsäure gebracht und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb die Säure meist als hellgelbe, kristallinische Masse, deren Menge, wie erwähnt, durchschnittlich 50% des verwendeten Brenzkatechins betrug. Diese Säure, deren wässerige Lösung von vornherein mit Eisenchlorid eine rein blaue Färbung ergab, wurde, um allenfalls eine Trennung verschiedener Säuren zu bewirken, mehrmals aus Wasser umkristallisiert. In jenen Fällen, in welchen die Säure dunkler gefärbt aussah, habe ich sie durch Kochen mit einer geringen Menge von aufgeschlemmtem kohlensauren Blei und Zersetzen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff reiner erhalten, jedoch bekam ich in keinem Fall eine Säure mit anderer als rein blauer Eisenreaktion.

Der Schmelzpunkt der durch Umkristallisieren aus wässeriger Lösung gewonnenen Säure erreichte allmählich die Temperatur von 195°. Völlig reine Säure, die ich durch Erwärmen mit Chloroform, worin sie unlöslich ist, während etwa vorhandenes Brenzkatechin in Lösung geht, endlich durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther erhielt, zeigte einen Schmelzpunkt von 204° [1] und wenige Grade oberhalb Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung. Da jedoch bei dieser Behandlung mit Äther und Petroläther viel verloren geht, so begnügte ich mich mit der Reinheit der durch Umkristallisieren aus Wasser gewonnenen Säure. Die beim Erkaltenlassen der warm gesättigten Lösung auskristallisierende Säure

---

[1] Miller gibt denselben Schmelzpunkt für seine aus Orthojodoxysalicylsäure durch Schmelzen mit Kali gewonnene Brenzkatechinorthocarbonsäure an. Annalen der Chemie, *220*, 126 (1883).



zeigte nach dem Trocknen an der Luft einen Gehalt von $^1/_2$ Molekül Kristallwasser.

0·5916 *g* lufttrockene Säure verloren bei 100° 0·0343 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_4+{}^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	5·52	5·79

I. 0·2652 *g* bei 100° getrocknete Säure gaben 0·5282 *g* CO_2 und 0·093 *g* H_2O.

II. 0·3466 *g* bei 100° getrocknete Säure gaben 0·690 *g* CO_2 und 0·1212 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_6O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C	54·54	54·32	54·27
H	3·90	3·89	3·88

Eine Säure mit 2 Molekülen Kristallwasser, welche Miller durch Verdunsten bei möglichst niederer Temperatur erhalten hat, bekam ich nicht, da ich die Säure, wie erwähnt, aus heißen, gesättigten Lösungen auskristallisieren ließ.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurden folgende Salze dargestellt:

Barytsalz.

Durch Digerieren mit frisch gefälltem Baryumcarbonat entstand eine grünlichbraun gefärbte Lösung, die nach der Trennung vom Baryumcarbonat im Vakuum über Schwefelsäure konzentriert wurde. Die allmählich sich ausscheidenden Kristallkrusten wurden von der Mutterlauge getrennt und an der Luft getrocknet. Das Salz bildet bräunliche, unter dem Mikroskop als kristallinisch erkennbare Aggregate, die sich in Wasser leicht lösen.

Es enthält im lufttrockenen Zustande 4 Moleküle Kristallwasser, die es, auf 145° erhitzt, abgibt.

Digitized by Google

1·8055 *g* lufttrockenes Barytsalz verlor bei 145° 0·2509 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_7H_6O_4)_2Ba+4H_2O$	Gefunden
H_2O	13·96	13·89

0·7439 *g* lufttrockenes Barytsalz gaben 0·287 *g* $BaCO_3$.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_7H_6O_4)_2Ba+4H_2O$	Gefunden
Ba..........	26·65	26·86

Da die Kristallwasserbestimmung mit der Miller's, welcher 5 Moleküle Wasser fand, nicht übereinstimmte, wurde, um die Identität beider Salze festzustellen, die Löslichkeit in Wasser von der Temperatur von 18° bestimmt, die mit der angegebenen ungefähr übereinstimmte. Die Differenz des Kristallwassergehaltes dürfte nicht auf eine Verschiedenheit der Salze, sondern auf verschiedene Bedingungen der Kristallisation zurückzuführen sein.

Das

Kalksalz,

auf gleiche Weise wie das Barytsalz dargestellt, ist kristallinisch und enthält $2^1/_2$ Moleküle Kristallwasser, die es bei 145° verliert.

1·51 *g* lufttrockenes Ca-Salz verloren bei 145° 0·175 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_7H_6O_4)_2Ca+2^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	11·50	11·58

0·4672 *g* lufttrockenes Ca-Salz gaben 0·04852 *g* Ca.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_7H_6O_4)_2Ca+2^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	10·47	10·40

Digitized by Google

Äthylester.

Derselbe wurde durch vierstündiges Erwärmen von 1 Teil Säure, 10 Teilen absolutem Alkohol und 5 Teilen Schwefelsäure im Wasserbad am Rückflußkühler dargestellt und zur Reinigung nach dem Verdunsten des Alkohols mit kalter Sodalösung gewaschen. Die zurückgebliebenen Kristalle wurden aus warmem Alkohol umkristallisiert.

Der nochmals aus kochendem Benzol umkristallisierte Ester bildete Kristallkörner, die bei 130·5°[1] schmolzen.

0·290 *g* Ester gaben 0·629 *g* CO_2 und 0·140 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$	Gefunden
C	59·30	59·13
H	5·49	5·36

Methylester der Dimethylätherbrenzkatechincarbonsäure.

Zur Darstellung desselben benötigte ich zunächst das Kalisalz, das ich durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Säure und essigsaurem Kali als rein weißen Niederschlag erhielt. Darauf wurde es nach dem Trocknen mit der für 2 Moleküle Ätzkali berechneten Menge von methylalkoholischer Kalilauge und überschüssigem Jodmethyl im Rohre 8 Stunden hindurch auf 110° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde vom Alkohol befreit und, da er sich größtenteils als Estersäuren erwies, nochmals mit der entsprechenden Menge Ätzkali und Jodmethyl im Rohr erhitzt. Auch dann erwies sich das Produkt als noch nicht rein; es wurde deshalb in Äther aufgenommen, mit Sodalösung durchgeschüttelt, um die Äthersäuren, dann mit Kalilauge, um den Ester der Monomethyläthersäure zu entfernen. Die rückständige ätherische Lösung hinterließ beim

---

[1] Schmitt und Haehle geben für einen Äthylester dieser Säure den Schmelzpunkt von 63·64° an. Journal für prakt. Chemie, *44*, 2 (1891). — Ich bin nicht in der Lage, diese Differenz aufzuklären, da keinerlei Andeutung über die Darstellung und Zusammensetzung des Esters vorliegt.

Digitized by Google

Verdunsten des Äthers wohlausgebildete, nur schwach gelbliche Kristallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 57·5° lag. P. Fritsch[1] stellte dieselbe Verbindung aus Guajakolcarbonsäure her und fand den Schmelzpunkt bei 47°, jedoch spricht das Resultat der Elementaranalyse dafür, daß die Verbindung nicht genügend rein war. Denn daß hier wirklich der Methylester der Dimethyläthercarbonsäure vorlag, erwies die nach S. Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmung.

0·1808 *g* Ester gaben 0·6297 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $3CH_3O$	Gefunden
CH_3O	47·46	45·99

Da von der Brenzkatechincarbonsäure trotz der Untersuchungen von Miller, Schmitt und Haehle keinerlei Bromderivate bekannt sind, so versuchte ich durch Einwirkung von Brom zu solchen zu gelangen.

Durch direktes Verreiben mit Brom erhielt ich ein in Wasser unlösliches Bromderivat, das nach dem Aufnehmen in heißen Alkohol und Fällen mit kaltem Wasser lange, filzige Nadeln vom Schmelzpunkte von 190° zeigte. Schon diese Eigenschaft sowie die Analyse wiesen darauf hin, daß unter Austritt der Carboxylgruppe sich sofort Tetrabrombrenzkatechin gebildet hat, das nach Stenhouse[2] bei der Protokatechusäure erst nach Erhitzen mit Brom im Rohr oder nach Barth[3] erst durch Erhitzen der Bromprotokatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100° erhalten werden konnte.

0·3666 *g* Bromderivat gaben 0·2244 *g* CO_2 und 0·0267 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6Br_4(OH)_2$	Gefunden
C	16·90	16·67
H	0·47	0·80

[1] Annalen der Chemie, *301*, 350 (1898).
[2] Ebenda, *177*, 187 (1875).
[3] Ebenda, *142*, 240 (1867).

Digitized by Google

Ein anderes Resultat erhielt ich durch Behandeln einer ätherischen Lösung der Säure mit ätherischer Bromlösung. Läßt man diese Mischung mehrere Tage im direkten Sonnenlichte stehen, so bleibt nach dem Verdunsten von Äther und überschüssigem Brom eine weiche, weißlichgelbe Masse zurück, die durch Behandeln mit heißem Wasser mehrere Produkte erkennen ließ, von dem das in Wasser schwer lösliche nach dem Schmelzpunkt 190° mit Tetrabrombrenzkatechin übereinstimmte, während die in 80° warmem Wasser leichter löslichen Partien nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Wasser eine Säure enthielten, die annähernd die Zusammensetzung einer Dibrombrenzkatechincarbonsäure hatten, die jedoch, wie die Analysen erkennen ließen, mit etwas Tetrabrombrenzkatechin verunreinigt war.

0·3829 *g* bei 110° getrocknetes Bromderivat gaben 0·3652 *g* CO_2 und 0·051 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_4O_4Br_2$	Gefunden
C	26·93	26·01
H	1·29	1·48

Die quantitative Brombestimmung ergab folgende Daten:

0·3742 *g* bei 110° getrocknetes Bromderivat gaben 0·464 *g* AgBr.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_7H_4O_4Br_2$	Gefunden
Br	51·26	52·7

Durch die Bildung dieses Bromderivates sowie durch das Entstehen von Tetrabrombrenzkatechin beim bloßen Verreiben mit Brom unterscheidet sich diese Säure wesentlich von der Protokatechusäure, von welcher nur ein Monobromderivat bekannt ist und welche, wie erwähnt, nur schwieriger Tetrabrombrenzkatechin entstehen läßt.

Digitized by Google

Versuche, durch Oxydationsmittel diese Säure in isolierbare Derivate überzuführen, hatten keinen Erfolg; so wurde z. B. versucht, durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumpersulfat bei gleichzeitiger Abkühlung mit Eis ein etwa der Ellagsäure ähnliches Produkt zu erhalten, wie solche von Arth. G. Perkin und M. Nierenstein[1] bei verschiedenen Oxybenzoesäuren erreicht wurden. Dabei bildeten sich jedoch nur geringe Mengen von in Wasser unlöslichen Produkten, während die Hauptmenge durch die Oxydation weitgehend zerstört wurde. Ebenso führte die Behandlung mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung nicht zu einer Oxyhydrochinoncarbonsäure. Auch mit Schwefelsäure erwärmt, lieferte die Säure kein Kondensationsprodukt.

Die Aufnahme des Carboxyls erfolgt beim Brenzkatechin, wie die Darstellung ergibt, allerdings ohne Druck, jedoch immer nur bei höherer Temperatur; denn ein Versuch, Brenzkatechin bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung der Sonnenwärme mit Hilfe von Glyzerin und Kaliumbicarbonat im Kohlensäurestrom in eine Carbonsäure zu verwandeln, ergab ein vollkommen negatives Resultat.

Es zeigte sich aber, daß bei noch höherer Temperatur mit Hilfe von Glyzerin und Kaliumbicarbonat sogar noch eine zweite Carboxylgruppe in das Molekül des Brenzkatechins eingeführt werden kann, wenn die zunächst entstandene Brenzkatechinmonocarbonsäure wiederum denselben Bedingungen ausgesetzt wird.

Brenzkatechindicarbonsäure.

Wird Brenzkatechinmonocarbonsäure (1 Teil) mit Glyzerin (2 Teile) übergossen, zur Bildung des Kalisalzes in der offenen Kupferflasche mit entwässertem Kaliumcarbonat versetzt und nach dem zunächst erfolgenden Aufbrausen mit Kaliumbicarbonat und etwas Natriumsulfit zur Verhinderung des Braunwerdens an der Luft vermengt, im Kohlensäurestrom in gleicher Weise wie bei der Brenzkatechinmonocarbonsäure auf 210° 6 Stunden hindurch erhitzt, so findet sich

[1] Chemisches Zentralblatt, II, p. 323 und 1589 (1905).


Digitized by Google

nach der Trennung von Brenzkatechin, das sich in geringer Menge zurückgebildet hat, eine in Wasser nur schwer lösliche Säure vor. Diese Säure ist zum Unterschiede von der Monocarbonsäure selbst in heißem Wasser schwer löslich, wodurch eine Trennung beider Säuren leicht möglich ist.

Die Untersuchung dieser Säure ergab eine vollkommene Übereinstimmung mit der von Schmitt und Haehle[1] mit Kohlensäure unter hohem Druck aus dem Brenzkatechinnatrium durch Erhitzen auf 210° dargestellten Dicarbonsäure. Sie schmilzt bei 290°, enthält 1 Molekül Kristallwasser, gibt eine tief indigoblaue Eisenreaktion und zeigt bei der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung:

0·460 *g* lufttrockene Dicarbonsäure verlor bei 110° 0·0386 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_6O_6+H_2O$	Gefunden
H_2O	8·33	8·38

0·2381 *g* bei 110° getrocknete Dicarbonsäure gaben 0·4209 *g* CO_2 und 0·0651 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_8O_6$	Gefunden
C	48·4	48·2
H	3·06	3·04

Durch die Untersuchung ist sichergestellt, daß das Brenzkatechin mit Kaliumbicarbonat unter den angegebenen Verhältnissen nur die Brenzkatechinorthocarbonsäure (2, 3-Phendiolmethylsäure) liefert und daß daraus endlich durch weitere Behandlung mit Kaliumbicarbonat eine Dicarbonsäure entsteht, der die von Schmitt und Haehle angegebene Konstitution, wonach dieselbe eine 1, 2-Phendioldimethylsäure ist, zukommen dürfte. Es steht dies im Widerspruche mit dem Befunde von A. Miller,[2] der durch die Einwirkung von Ammoniumcarbonat

---

[1] Journal für prakt. Chemie, Nr. 44, p. 2 (1891).

[2] L. c.

Digitized by Google

auf Brenzkatechin vorwiegend Protokatechusäure erhalten hat; jedoch könnte dieser Widerspruch dadurch erklärt werden, daß die Protokatechusäure bei niederer Temperatur, dagegen die Brenzkatechinorthocarbonsäure bei höherer Temperatur entsteht. Als Stütze für diese Annahme kann ein Versuch erwähnt werden, bei dem ich durch die Einwirkung von Natriumbicarbonat und Glyzerin auf Brenzkatechin im Kohlensäurestrom durch zwölfstündiges Erhitzen bei einer Temperatur, die 139° sicher nicht übersteigt, ein Säuregemisch erhielt, das mit Eisenchlorid eine grünblaue Reaktion gab. Durch Überführung dieser Säure in das Barytsalz, Entfernung des etwa vorhandenen Brenzkatechins durch wiederholtes Schütteln mit Äther und Fällung der neuerdings mit möglichst wenig Äther aufgenommenen Säure durch Chloroform erhielt ich einen Niederschlag, der die grüne Eisenreaktion der Protokatechusäure gab. Jedoch konnte bei der oben angegebenen Behandlung mit Kaliumbicarbonat Protokatechusäure nicht gefunden werden, sondern es entsteht dabei immer Brenzkatechinorthocarbonsäure allein und so dürfte sich zur Darstellung der Brenzkatechinorthocarbonsäure dieses Verfahren am besten eignen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte

(V. Mitteilung)

von

Rudolf Andreasch.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

In Fortsetzung früherer Versuche[1] wurde auch die vom Phenylhydrazin sich ableitende Rhodaninsäure dargestellt und einige Aldehydkondensationsprodukte derselben untersucht. Durch den Eintritt der Phenylaminogruppe in den Komplex der Rhodaninsäure läßt sich ein größeres Kuppelungsvermögen mit Diazoverbindungen erwarten, worüber noch Versuche im Gange sind.

Das zu dem Versuche notwendige phenyldithiocarbazinsaure Ammonium wurde nach der Vorschrift von Heller und Bauer[2] durch Zusammenbringen von 21·6 *g* Phenylhydrazin, 50 *g* alkoholischem Ammoniak, 10 *g* wässerigem Ammoniak, 18 *g* Schwefelkohlenstoff und 30 cm^3 Äther bereitet. Die nach einer Stunde abgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Alkoholäther, zuletzt mit reinem Äther gewaschen und sofort zur Umsetzung mit Chloressigsäureäthylester nach Miolati-v. Braun[3] benützt. Das dithiocarbazinsaure Salz wurde zerrieben, mit Alkohol überschichtet und die einem Molekül entsprechende Menge (oder ein kleiner Überschuß) von Chloressigsäureäthylester zutropfen gelassen; unter starker Erwärmung beginnt die Reaktion, zu deren Vollendung noch einige

---

[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 499.

[2] Journal für prakt. Chemie, *65*, 388.

[3] Ann. Chem. Pharm., *262*, 82, und Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *35*, 3387.

Digitized by Google

Zeit im Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt wird. Zum Kolbeninhalte wird nun Wasser gesetzt, das den aus Salmiak bestehenden Kristallbrei löst und ein grünlich gefärbtes Öl abscheidet, welches beim Schütteln und Abkühlen des Kolbens plötzlich erstarrt. Das etwas schmierige Reaktionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und die Lösung teilweise der freiwilligen Verdunstung überlassen. Durch ziemlich mühsame fraktionierte Kristallisation konnten zwei Körper isoliert werden: eine in feinen, langen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierende Substanz *A* und ein in bernsteingelben, kristallinischen Krusten auftretender, schwerer löslicher Körper *B*.

Substanz *A*.

Dieselbe bildet getrocknet eine lockere, wollige Masse, aus zentimeterlangen Nadeln bestehend; solange die Substanz nicht rein ist, hinterläßt sie beim Auflösen in Alkohol und Filtrieren am Filter eine sehr geringe Menge eines orange gefärbten organischen Körpers. Die Substanz kann außer durch Umkristallisieren aus Alkohol auch durch Eingießen der heißen alkoholischen Lösung in Wasser und längerem Stehen der anfangs milchigen Flüssigkeit gut kristallisiert erhalten werden.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, besonders in der Wärme; sehr leicht wird die Substanz schon in der Kälte von Aceton aufgenommen, während sie sich in Petroläther (Siedepunkt 60 bis 80°) auch in der Siedehitze als ziemlich schwer löslich erweist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 108 bis 109° (unkorrigiert).

Die Analyse ergab:

I. 0·2368 *g* Substanz ergaben beim Verbrennen im Schiffchen und Überschichten mit Kaliumbleichromat und vorgelegtem Bleichromat 0·4238 *g* CO_2 und 0·1096 *g* H_2O, entsprechend 0·11588 *g* C und 0·01096 *g* H.

II. 0·2066 *g* Substanz gaben 19·7 cm^3 N bei 19° C. und 732·9 *mm* Druck, entsprechend 0·02174 *g* N.

III. 0·2536 *g* Substanz lieferten 0·4535 *g* CO_2 und 0·117 *g* H_2O, entsprechend 0·12366 *g* C und 0·01305 *g* H.

IV. 0·1892 *g* Substanz gaben 0·3248 *g* $BaSO_4$ nach dem Glühen mit Soda und Chlorat, entsprechend 0·04459 *g* S.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{11}	132	48·83	48·81	—	48·77	—
H_{14}	14·11	5·22	5·14	—	5·13	—
O_2	32	11·84	—	—	—	—
N_2	28·08	10·39	—	10·52	—	—
S_2	64·12	23·72	—	—	—	23·57
Mol.	270·31	100·00				

Die gefundene Zusammensetzung entspricht nicht der erwarteten Rhodaninsäure, sondern einem Körper, der die Elemente eines Moleküls Alkohol mehr enthält; er ist also ohne Ringschließung aus den beiden Komponenten entstanden, ähnlich wie die Urethanverbindungen in den Versuchen von v. Braun:[1]

$$CS\begin{matrix}\diagup S.NH_4 \\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix} + \begin{matrix}Cl.CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5\end{matrix} = NH_4Cl + CS\begin{matrix}\diagup S.CH_2.COOC_2H_5 \\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix}$$

Man kann daher den gebildeten Körper Phenyldithiocarbazinessigsäureäthylester nennen.

ν-Phenylaminorhodaninsäure[2]

$$C_6H_5.NH-N\begin{matrix}\diagup CS \diagdown \\ \\ | \\ CO\text{——}\end{matrix}\begin{matrix} \\ S \\ | \\ CH_2\end{matrix}$$

Körper *B*. Der oben erwähnte zweite Körper, der aber stets in geringerer Menge als der Körper *A* entsteht und bei einem Versuch überhaupt nicht beobachtet wurde, bildet mikro-

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *35*, 3387.

[2] Bezüglich der Bezeichnungsweise siehe die Anmerkung Monatshefte für Chemie, *24*, 500.

Digitized by Google

skopische, undeutlich ausgebildete Kristallkörner, welche zu dünnen Krusten von bernsteingelber Farbe vereinigt sind. Trotzdem der Körper in reinem Zustande in Alkohol viel schwerer löslich ist als die Substanz *A*, wurde er bei der ersten Kristallisation in den Mutterlaugen von *A* aufgefunden, was vielleicht durch gleichzeitig vorhandene fremde Stoffe, die seine Löslichkeit beeinflussen, zu erklären wäre.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Äther in der Kälte, leichter in der Wärme, leicht löslich in kaltem Aceton und fast unlöslich auch in siedendem Petroläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 125° C.

Die Analyse ergab:

I. 0·2058 *g* Substanz gaben, wie oben verbrannt, 0·3648 *g* CO_2 und 0·0676 *g* H_2O, entsprechend 0·0994 *g* C und 0·00751 *g* H.

II. 0·210 *g* lieferten nach dem Glühen mit Soda und Chlorat 0·4338 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·05965 *g* S.

III. 0·240 *g* lieferten 27·5 *cm*³ N bei 20° C. und 732 *mm* Druck, entsprechend 0·0303 *g* N.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_9H_8ON_2S_2$		Gefunden I.	II.	III.
C_9	108	48·16	48·30	—	—
H_8	8·06	3·60	3·65	—	—
O	16	7·13	—	—	—
N_2	28·08	12·52	—	—	12·63
S_2	64·12	28·59	—	28·4	—
Mol.	224·26	100·00			

Die Substanz stellt daher wirklich die gesuchte Rhodaninsäure dar, welche nach dem Schema:

$$\begin{array}{c} \quad CS \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5NH.NH \qquad S.NH_4 \\ C_2H_5O.CO-CH_2Cl \end{array} = NH_4Cl + C_2H_6O + \begin{array}{c} \quad CS \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5NH.N \qquad S \\ | \qquad | \\ CO-CH_2 \end{array}$$

entstanden ist.

Digitized by Google

Es wäre allerdings die Möglichkeit ins Auge zu fassen, daß die Ringschließung an der zweiten NH-Gruppe unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes erfolgt sei; die große Ähnlichkeit der Aldehydkondensationsprodukte mit denen der wirklichen Rhodaninsäure lassen aber kaum einen Zweifel über die Konstitution der Verbindung aufkommen. Übrigens soll dieselbe durch Verwendung von unsymmetrischem Methylphenylhydrazin noch näher bewiesen werden.

Da die vorliegende Rhodaninsäure als das Phenylsubstitutionsprodukt einer vorläufig noch hypothetischen, vielleicht aus dem Hydrazin zu gewinnenden ν-Aminorhodaninsäure

```
          CS
         /  \
   H2N.N     S
       |     |
       CO — CH2
```

erscheint, wird man ihr passenderweise den Namen ν-Phenylaminorhodaninsäure beilegen können.

Nicht unerwähnt mag bleiben, daß die Phenylaminorhodaninsäure auch aus dem vorbeschriebenen Ester durch Erhitzen auf 110° oder noch besser beim Erhitzen desselben mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid gebildet werden kann; doch ist die Ausbeute hiebei, besonders im ersteren Falle infolge der Bildung schmieriger Nebenprodukte, keine günstige.

β-Benzyliden-ν-Phenylaminorhodaninsäure

```
              CS
             /  \
   C6H5.HN.N     S
           |     |
           CO — C=CH.C6H5
```

Dieser Körper entsteht sowohl aus der eben beschriebenen Rhodaninsäure als wie aus dem Ester der offenen Kette, wenn man dieselben mit etwas mehr als der einem Molekül entsprechenden Menge Benzaldehyd und etwas Eisessig am Rückflußkühler durch etwa eine halbe Stunde zum Sieden bringt. Das auskristallisierte und aus der Mutterlauge durch Wasser

Digitized by Google

ausgefällte Kondensationsprodukt wird aus viel heißem Alkohol umkristallisiert und bildet danach sehr schöne, goldgelbe, feine, wollige Nädelchen, ist in Wasser unlöslich, löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol und Äther, leichter in Eisessig, am leichtesten wird es von Aceton aufgenommen, während Petroläther in der Kälte fast gar nichts davon löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 195°.

Da die Kondensationsprodukte aus dem Ester und der Rhodaninsäure identisch sind, muß bei der Bildung der Benzylidenphenylaminorhodaninsäure aus dem Ester unter Abspaltung von Alkohol gleichzeitig Ringschluß erfolgt sein.

Die Analyse ergab:

0·2345 *g* Substanz lieferten 0·530 *g* CO_2 und 0·0837 *g* H_2O, entsprechend 0·1445 *g* C und 0·0093 *g* H_2.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}ON_2S_2$	Gefunden
C	61·48	61·64
H	3·87	3·98

β-*o*-Oxybenzyliden-ν-Phenylaminorhodaninsäure

```
              CS
             /  \
C6H5.HN.N      S
         |      |
        CO — C=CH.C6H4.OH
```

Dieses Kondensationsprodukt wird in analoger Weise wie das vorige durch Erhitzen der Phenylaminorhodaninsäure mit Salicylaldehyd und Eisessig erhalten. Umkristallisiert bildet es ein dunkelbernsteingelbes, kristallinisches Pulver mit blauer Oberflächenfarbe; unter dem Mikroskop lassen sich derbe, an beiden Enden wetzsteinförmig zugespitzte Nadeln erkennen. Die Verbindung zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige. Der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 173°.

Die Analyse ergab:

0·2231 *g* Substanz gaben 0·480 *g* CO_2 und 0·0744 *g* H_2O, entsprechend 0·1309 *g* C und 0·0083 *g* H.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_2S_2$	Gefunden
C	58·53	58·68
H	3·66	3·71

β-Dimethyl-*p*-Aminobenzyliden-ν-Phenylaminorhodaninsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CS \\ \qquad\qquad\; / \quad \backslash \\ C_6H_5HN.N \qquad S \\ \qquad\qquad\;\, | \qquad\; | \\ \qquad\qquad CO - C = CH.C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{array}$$

Die aus der Rhodaninsäure oder dem Ester und Dimethylparaaminobenzaldehyd dargestellte Verbindung bildete nach dem Umkristallisieren aus Weingeist ein prächtig zinnoberrotes, kristallinisches Pulver, das unter dem Mikroskop dicke Nadeln, meist zu Büscheln vereinigt, aufwies. Die Lösungen in den organischen Lösungsmitteln haben die Farbe des Kaliumbichromats. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 219°.

Analyse:

0·182 *g* Substanz lieferten 0·4045 *g* CO_2 und 0·0796 *g* H_2O, entsprechend 0·11032 *g* C und 0·008875 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{17}ON_3S_2$	Gefunden
C	60·78	60·61
H	4·82	4·88

β-Furfuryliden-ν-Phenylaminorhodaninsäure

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad CS \\ \qquad\qquad\; / \quad \backslash \\ C_6H_5HN.N \qquad S \\ \qquad\qquad\;\, | \qquad\; | \\ \qquad\qquad CO - C = CH.C_4H_3O \end{array}$$

Die Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bernsteingelbe Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe vom Schmelzpunkte 168°.

Digitized by Google

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in den organischen Lösungsmitteln besonders in der Wärme mit gelber Farbe löslich, fast unlöslich dagegen in Petroläther; das beste Lösungsmittel ist wie für alle bisher dargestellten Rhodaninsäurederivate das Aceton, in welchem sie sich schon in der Kälte sehr leicht löst.

Analyse:

0·1894 *g* Substanz gaben 0·3866 *g* CO_2 und 0·057 *g* H_2O, entsprechend 0·1054 *g* C und 0·006355 *g* H.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$	Gefunden
C	55·58	55·67
H	3·33	3·35

Versuche, diese Verbindung zu einer quantitativen Bestimmung des Furfurols zu verwenden, hatten keinen Erfolg.

Wie mir erst aus einem Referat des Chemischen Zentralblattes bekannt geworden ist, hat Herr G. Bargellini in zwei Abhandlungen[1] ebenfalls die Kondensationsprodukte der gewöhnlichen Rhodaninsäure mit mehreren Aldehyden untersucht, wie er anführt, in der Absicht, durch Spaltung derselben zu substituierten Zimtsäurederivaten zu gelangen. Herr Bargellini hat auch mehrere bereits von mir und Zipser erhaltene Kondensationsprodukte der Rhodaninsäure (mit Salicyl-, Anis-, Dimethylaminobenzaldehyd, Piperonal, Furfurol etc.) nochmals dargestellt und untersucht, da er gefunden hatte, daß die von uns für diese Verbindungen angegebenen Schmelzpunkte zu niedrig angegeben wären. Bargellini meinte, daß wir unreine oder teilweise zersetzte Produkte in den Händen hatten, da wir uns als Kondensationsmittel meist der Natronlauge bedienten, welche leicht weiter zersetzend einwirkt. Diese zersetzende

[1] Prodotti di condensationi dell'acido rodaninico colle aldeide. Atti della Reale Accademia dei Lincei [5], *15*, 35—47 und 181—185.

Digitized by Google

Wirkung stärkerer Lauge war uns selbst zur Genüge bekannt und haben wir wiederholt darauf hingewiesen. Eigentümlicherweise bedient sich Bargellini gerade dieser verpönten Kondensationsmethode bei der Darstellung der Furfurylidenrhodaninsäure, bei welcher ihn die eigene Methode (konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure) im Stiche ließ. Was nun die Schmelzpunkte anbetrifft, so handelt es sich fast immer um Verbindungen, die keinen eigentlichen Schmelzpunkt besitzen, da sie sich beim Erhitzen unter allmählichem Dunklerfärben zersetzen, oft so stark, daß die Beobachtung des endlichen Eintretens des Schmelzens der Zersetzungsprodukte gar nicht mehr sicher beobachtet werden kann. Es hängt hiebei meines Erachtens vor allem von der Schnelligkeit des Erhitzens ab, ob der Zersetzungspunkt höher oder tiefer gefunden wird; übrigens hat ein Zersetzungspunkt von 240 bis 270° (Dimethylaminobenzylidenrhodaninsäure nach Bargellini) wenig Charakteristisches für eine Substanz.[1] Was die Untersuchung der Spaltungsprodukte dieser Verbindungen anbetrifft, so glaube ich wohl, daß dazu einzig mir und Dr. Zipser das Recht zusteht, nachdem die Ausgangsmaterialien zuerst von uns erhalten worden sind; übrigens hat bereits Zipser[2] ein solches Spaltungsprodukt, die Sulfhydrylcinnamylenakrylsäure dargestellt und näher beschrieben. Es ist wohl selbstverständlich, daß ich mich durch die Arbeiten des Herrn Bargellini nicht von der weiteren Verfolgung des Gegenstandes abhalten lassen werde.

Es wurde gelegentlich versucht, durch Einwirkung von andern Halogenfettsäureestern auf Aryldithiocarbamate zu der Rhodaninsäure ähnlichen Ringsystemen zu gelangen; in dieser Hinsicht wurde zunächst der Chlorameisensäureester geprüft.

Wird fein zerriebenes, frisch bereitetes phenyldithiocarbaminsaures Ammoniak mit etwas Alkohol überschichtet und

[1] Bezüglich des Kondensationsproduktes mit Anisaldehyd hat Bargellini recht; es liegt ein Schreib- oder Druckfehler vor und soll der Schmelzpunkt richtig 230 bis 242° (statt 130 bis 142°) heißen.

[2] Monatshefte für Chemie, *23*, 968.

Digitized by Google

die einem Molekül entsprechende Menge von Chlorameisensäureäthylester auf einmal zugegeben, so erfolgt nach kurzem unter starker Erwärmung eine äußerst heftige, fast explosionsartige Einwirkung; die Masse bläht sich auf, entwickelt große Mengen eines eigentümlich würzig riechenden Gases und es hinterbleibt eine weiße, schaumige Kristallmasse. Gießt man nun Wasser zu, so löst sich der Kristallbrei auf und es scheidet sich am Boden des Kolbens ein gelbliches Öl ab, das leicht durch den Geruch als Phenylsenföl erkannt werden kann. Um einen weniger stürmischen Verlauf der Reaktion herbeizuführen, läßt man besser den mit Alkohol verdünnten Ester durch einen Hahntrichter langsam zu dem Carbamat hinzutreten, indem man durch abwechselndes Einstellen des Kolbens in warmes oder kaltes Wasser die Reaktion richtig leitet. Das entweichende Gas brannte mit blauer Flamme und konnte leicht als Kohlenoxysulfid erkannt werden. Schwefelwasserstoff entsteht dabei nicht oder nur in Spuren. Um das Kohlenoxysulfid noch weiter als solches nachzuweisen, wurde das Gas von alkoholischem Ammoniak absorbieren gelassen und die Lösung am Wasserbade verdampft. Es hinterblieben Kristalle, welche leicht als Harnstoff erkannt werden konnten; derselbe entsteht nach den Gleichungen:

$$COS + 2NH_3 = NH_4S.CO.NH_2 = H_2S + NH_2.CO.NH_2.$$ [1]

Der erhaltene Harnstoff wurde in das Nitrat verwandelt und dieses mit $^n/_{10}$-Natronlauge titriert.

0·122 *g* Harnstoffnitrat verbrauchten 9·9 *cm*³ $^n/_{10}$-Natronlauge.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $CO(NH_2)_2.HNO_3$	Gefunden
HNO_3	51·19	51·12

Das abgeschiedene Öl wurde mit Wasserdampf übergetrieben; anfangs ging ein leicht bewegliches Liquidum über,

[1] Frassetti, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *38*, 488.

Digitized by Google

während das später sich ansammelnde Öl dickflüssiger ward, bis schließlich in der Kühlröhre und im Kolben weiße Kristalle auftraten. Auch durch Fraktionieren des Öles bei gewöhnlichem Druck oder bei stark vermindertem Drucke gelang es nicht, die augenscheinlich etwas höher siedende Beimengung abzutrennen und das Öl rein zu erhalten. Beim Stehen des Senföles kristallisieren aus demselben feine Nadeln des betreffenden Körpers aus. Um über die Natur der Substanz ins klare zu kommen, wurden die Kristalle gesammelt, abgepreßt und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Sie ließen sich dann leicht durch den Schmelzpunkt von 235° C. und ihre Eigenschaften als Carbanilid erkennen.

Analyse:

0·187 *g* Substanz gaben 0·5033 *g* CO_2 und 0·0968 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Formel $C_{13}H_{12}ON_2$ verlangt	Gefunden
C	73·52	73·38
H	5·70	5·77

Übrigens wurde öfter auch ein unter 100° schmelzender Körper als Beimengung des Senföles beobachtet, über dessen Natur ich bisher noch nicht ins klare kommen konnte. Um mindestens einen Anhaltspunkt für den Grad der Reinheit des erhaltenen fraktionierten Senföles (Siedepunkt 220 bis 230°) zu bekommen, wurde in einer Probe eine Schwefelbestimmung ausgeführt.

0·2371 *g* Substanz gaben nach Carius 0·3358 *g* $BaSO_4$, entsprechend 0·04768 *g* S, was 20·11% S entspricht. Da das reine Senföl 23·70% Schwefel enthält, so würde dies etwa einer Verunreinigung von 15% entsprechen.

Als Hauptprodukte der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das phenyldithiocarbaminsaure Ammon ergeben sich Phenylsenföl, Kohlenoxysulfid und Salmiak, der aus der wässerigen Lösung nach Übertreiben des Öles gewonnen

Digitized by Google

werden konnte, so daß der Verlauf des Prozesses durch das Schema:

$$CS\begin{matrix} S.NH_4 \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ \cdot \\ COOC_2H_5 \end{matrix} =$$

$$= C_2H_6O + NH_4Cl + COS + C_6H_6.N.CS$$

wiedergegeben werden kann.

Die Bildung des Diphenylharnstoffes beruht offenbar auf Nebenreaktionen, vielleicht darauf, daß die Phenyldithiocarbaminsäure teilweise unter Abspaltung von Anilin zerfällt, welches mit dem Chlorkohlensäureester Carbanilid ergibt.

Die Ausbeute an einmal destilliertem Senföl betrug 22 *g* bei Verwendung von 20 *g* Anilin als Ausgangsmaterial, was etwa 76 bis 80% der Theorie entspricht, wenn man bedenkt, daß die Bildung des phenyldithiocarbaminsauren Ammons auch nicht absolut quantitativ verläuft.

Ich habe es nicht an Versuchen fehlen lassen, um diese störenden Nebenreaktionen, welche zur Bildung von Carbanilid Veranlassung geben, zu vermeiden. Vor allem wurde die Reaktion umgekehrt, indem man zu dem abgewogenen, mit Alkohol oder Äther verdünnten Chlorkohlensäureester die berechnete Menge des Carbamates, mit Alkohol oder Äther zu einem dünnen Brei angerührt, langsam durch einen weiteren Glastrichter, in welchem ein Glasstab eingeschliffen war, zutreten ließ. Es schien, als ob dabei, besonders bei Anwendung von Äther, die Bildung der Nebenprodukte vermindert würde, ganz vermieden wurde sie jedoch nie. In gleicher Weise wie mit Phenyldithiocarbamat vollzieht sich die Reaktion mit *o*- oder *p*-Tolyldithiocarbamat.

Auch hier ist die Ausbeute an dem betreffenden Senföle sehr reichlich, aber dasselbe ist durch den entsprechenden Harnstoff (*o*- und *p*-Ditolylharnstoff wurden isoliert) verunreinigt. Die Reaktion soll übrigens noch auf andere Basen, respektive deren Dithiocarbamate ausgedehnt werden und behalte ich mir diesbezügliche Mitteilungen vor.

Digitized by Google

Über ein neues Indolinol

von

Guido Jenisch.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Zur E. Fischer'schen Indolsynthese sind unmittelbar nur jene Phenylhydrazone befähigt, welche aus Aldehyden oder Ketonen entstehen, die an das Carbonyl eine Methyl- oder Methylengruppe gebunden haben.[1] Wie K. Brunner fand, lassen jedoch auch Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, deren Carbonyl an eine Isopropylgruppe gebunden ist, bei Anwendung von alkoholischen Lösungen des Chlorzinks, des Zinnchlorürs oder der Jodwasserstoffsäure eine Indolbildung zu, die allerdings erst nach dem Austritt einer Methylgruppe des Isopropyls zu stande kommt.[2]

K. Brunner hat dabei festgestellt, daß in diesem Falle vor der Indolbildung als Zwischenprodukte Indolinbasen auftreten. Dieselben bilden sich wie z. B. bei Anwendung von alkoholischer Jodwasserstoffsäure nach folgendem[3] Schema:

$$C_6H_4(H)NR-N=C-R_1-CH(CH_3)_2+2HJ \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \\ NRJ \end{matrix}\right\rangle\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C-R_1 \end{matrix} + NH_4J.$$

$$R = H_1CH_3,\ C_6H_5,\quad R_1 = H_1,\ CH_3.$$

---

[1] E. Fischer, Ann. der Chemie, *236*, 116.

[2] Monatshefte für Chemie, *17* (1896), 265; *21* (1900), 178.

[3] Sitzungsberichte des Deutschen naturwissenschaftl.-med. Vereines für Böhmen »Lotos«, 1900.

Digitized by Google

Aus diesen Jodiden entstehen durch die Zersetzung mit Laugen zunächst sehr unbeständige Indoliumbasen, denen folgende Konstitution zukommen dürfte:

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ NR \end{matrix} \right\rangle CR_1$$
$$\quad OH$$

Letztere spalten jedoch, falls R_1 ein aliphatisches Radikal ist, wie K. Brunner in zwei Fällen bei Indolinbasen[1] und wie später H. Decker und Ph. Hock[2] allgemein für Cyclammoniumbasen nachgewiesen haben, Wasser ab und gehen in Alkylenindoline über. Ist hingegen das Radikal $R_1 = H_1$, so lassen sich diese Pseudoammoniumbasen isolieren und als Indolinole charakterisieren.[3] Es war nun von vornherein wahrscheinlich, daß sich derartige Indolinole auch dann isolieren lassen, wenn statt H an der Stelle R_1 ein kohlenstoffhaltiges Radikal vorhanden ist, das, wie zum Beispiel die Phenylgruppe, zur Abgabe eines Atoms Wasserstoff nicht befähigt ist.

Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde das Hydrazon, welches aus dem asymmetrischen Methylphenylhydrazin mit dem Isopropylphenylketon dargestellt werden kann, durch die oben erwähnten Reagenzien in eine Indolinbase überzuführen versucht. Das dazu erforderliche Keton stellte ich nach Popow[4] her. Es wurden Calciumbenzoat (80 *g*) und Calciumisobutyrat (100 *g*) nach dem Trocknen bei 100° C. innig gemengt und in einer eisernen Retorte der Destillation unterworfen. Das hiebei gewonnene Destillat wurde wiederholt einer fraktionierten Destillation unterzogen. Der zwischen 217 bis 230° über-

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *31* (1898), 1945; Monatshefte für Chemie, *21* (1900), 164.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *37* (1904), 1568.

[3] Monatshefte für Chemie, *17* (1896), 253; Ciamician, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *29* (1896), 2468; Piccinini, Gazz. chimica, I, *27*, 473 (1896); Monatshefte für Chemie, *21* (1900), 173.

[4] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *6*, 1255.

Digitized by Google

gehende Anteil, welcher nach dem Siedepunkt als Phenylisopropylketon angesehen werden konnte, betrug 25 *g*.

Zur Herstellung des gewünschten Hydrazons habe ich dieses Keton (1 Teil) mit etwas weniger als der berechneten Menge, d. i. 0·74 Teil, Methylphenylhydrazin vermischt und diese Mischung 1 bis 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Zur Beseitigung des bei der Hydrazonbildung entstandenen Wassers versetzte ich die Mischung mit entwässertem Natriumsulfat und ließ sie gut verschlossen so lange stehen, bis beim Erwärmen einer Probe mit Fehling'scher Lösung keine Reduktion mehr erkennbar war. Die vom Glaubersalz abfiltrierte Flüssigkeit wurde im Vakuum destilliert. Zur Überführung in die Indolinbase erwies sich nach einigen Vorversuchen mit alkoholischem Chlorzink, alkoholischer Jodwasserstoffsäure und alkolischem Zinnchlorür nur das letztere Mittel geeignet. Und zwar wurden in einer Lösung von 12 *g* geschmolzenem Zinnchlorür in 21 cm^3 absolutem Alkohol und 5 cm^3 Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1·19 6 *g* des obigen Hydrazons allmählich eingetragen. Diese Mischung ließ ich verschlossen bei Zimmertemperatur einige Tage hindurch stehen. Dabei schieden sich allmählich gelbliche nadelförmige Kristalle aus, deren reichlichere Abscheidung endlich durch Einstellen in Eiswasser bewirkt wurde. Die auf der Saugplatte gesammelten Kristalle habe ich mit Äther gewaschen und aus heißem Weingeist (96%) umkristallisiert. Beim Versetzen dieser Kristalle mit einem großen Überschusse von Kalilauge entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der beim Schütteln mit Äther von diesem leicht aufgenommen wurde.

Der nach dem Abdestillieren des Äthers gebliebene Rückstand kristallisierte allmählich und ließ sich aus warmem Petroläther umkristallisieren. Die hiedurch erhaltenen Kristallblättchen waren fast farblos, veränderten sich an der Luft nur wenig und schmolzen bei 101 bis 102° C. Die Base ist in Äther, Alkohol und warmem Benzol leicht löslich. Ihre ätherische Lösung gab mit ätherischer Pikrinsäure eine zunächst ölige Ausscheidung, die aber bald, besonders nach dem Reiben mit einem Glasstabe, kristallisierte.

Digitized by Google

Die durch Umkristallisieren aus Petroläther erhaltenen Kristalle der Base verloren beim Stehen im Vakuum über Chlorcalcium nicht an Gewicht.

0·2530 *g* Substanz gaben 0·1700 *g* H_2O und 0·7478 *g* CO_2.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO$
C	80·59	80·63
H	7·43	7·51

Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse und nach der Bildungsweise kann dieser neuen Base die Konstitutionsformel

zuerkannt und dieselbe demnach als *Pr* 1^n 3, 3-Trimethyl-2-Phenyl-Indolinol bezeichnet werden. Wenn dieser Base wirklich die obige Konstitutionsformel zukommt, so war zu erwarten, daß dieselbe nach der Grignard'schen Reaktion aus *Pr* 1^n-3, 3-Trimethyl-2-Indolinon und Brombenzol entstehe. Nach H. Decker liefern tertiäre Cyclaminone des Acridins,[1] Chinolins und Isochinolins[2] mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion Oxydihydrobasen. Auch bei den Indolinonen entstehen, wie K. Brunner[3] bei der Einwirkung von Benzylmagnesium-

[1] Hans Bünzly und H. Decker, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *37* (1904), 575.

[2] H. Decker und R. Pschorr, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *37* (1904), 3396.

[3] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *38* (1905), 1359.

Digitized by Google

chlorid und Methylmagnesiumjodid erkannte, Benzyliden-, respektive Alkylenbasen, die aus Oxydihydrobasen entstanden sein dürften, welche aber nicht faßbar sind, da die Gruppe $C\langle{}^{CH_2-C_6H_5}_{OH}$ und $C\langle{}^{CH_3}_{OH}$ sofort unter Wasseraustritt zu Benzyliden-, respektive Methylenverbindungen führt. Bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid war jedoch vorauszusehen, daß die im vorigen Falle nicht isolierbare Indolinolbase beständig ist, da die Gruppe $C\langle{}^{C_6H_5}_{OH}$ keine Wasserabspaltung zuläßt. Tatsächlich erhält man durch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *Pr* 1^n 3, 3-Trimethylindolinon in molekularen Mengen nach folgendem Verfahren zirka 30% des Indolinons als Indolinolbase.

1 *g* Magnesiumpulver wird mit der 16fachen Menge wasser- und alkoholfreien Äthers übergossen und mit 6·4 *g* Brombenzol und einer Spur Jod am Rückflußkühler bis zum fast vollständigen Verschwinden des Magnesiumpulvers erwärmt. In die noch warme Mischung wird eine Lösung von 7 *g* *Pr* 1^n-3, 3-Trimethylindolinon in der vierfachen Menge Benzol gegeben und diese Mischung noch 2 Stunden hindurch am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit Eisstücken versetzt, verdünnte Schwefelsäure im Überschusse zugegeben und zur Entfernung des unveränderten Indolinons und Brombenzols mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Der sauren wässerigen Lösung wird nach dem Übersättigen mit Lauge und Zusatz von Salmiak die Base durch Schütteln mit Äther entzogen. Die mit entwässerter Pottasche getrocknete ätherische Lösung läßt nach dem Abdestillieren des Äthers die Base in Form von gelblichen Kristallen zurück, die durch Umkristallisieren aus warmem Petroläther fast weiß erhalten wurden und dann auch an der Luft keine Färbung annehmen. Daß die auf diese Weise dargestellte Base vollkommen mit der aus dem oben erwähnten Hydrazon mittels Zinnchlorür dargestellten identisch ist, geht sowohl aus dem Schmelzpunkte der hier erhaltenen Kristalte, welcher allerdings statt bei 101 bis 102° hier bei 97 bis 98° beobachtet wurde, als auch aus dem Schmelzpunkte des Pikrates, der bei den Basen beider

Digitized by Google

Darstellungen bei 139° gefunden wurde, und endlich aus der Elementaranalyse hervor.

Letztere ergab:

I. 0·2600 *g* Substanz gaben 0·7674 *g* CO_2 und 0·1737 *g* H_2O.

II. 0·2450 *g* Substanz gaben 0·7235 *g* CO_2 und 0·1654 *g* H_2O.

III. 0·3287 *g* Substanz gaben 16·4 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 715 *mm* Druck und 16° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{17}H_{19}NO$
	I.	II.	III.	
C	80·46	80·53	—	80·63
H	7·42	7·46	—	7·51
N	—	—	5·46	5·53

Da nun die mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion aus dem Indolinon und Brombenzol gewonnene Base mit der aus dem Phenylisopropylketon hergestellten vollkommen übereinstimmt, so zog ich es vor, das Material zur eingehenderen Untersuchung der Base mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion herzustellen. Es stellten sich nämlich bei der Darstellung des Methylphenylhydrazons, das zur Reinigung im Vakuum destilliert werden sollte, unerwartete Schwierigkeiten dadurch ein, daß dieses Hydrazon bei zwei Darstellungen sich ganz verschieden verhielt. Während im ersten Falle das Methylphenylhydrazon des Isopropylphenylketons bei der Destillation im Vakuum innerhalb eines Temperaturintervalles von 10° destillierte, erhielt ich bei der zweiten und einer folgenden Darstellung des Hydrazons eine ölige Flüssigkeit, die keinen konstanten Siedepunkt zeigte und sich zum größten Teile bei der Destillation im Vakuum zersetzte. Ob hier eine etwa durch zu rasche Temperatursteigerung veranlaßte Umlagerung die Ursache des verschiedenen Verhaltens des Hydrazons war, unterließ ich zu prüfen, um so mehr als R. Reick die Ver-

Digitized by Google

folgung einer gleichfalls auffälligen Beobachtung bezüglich des Oxims des Isopropylketons noch genauer zu untersuchen sich vorbehalten hat.[1] Die Tatsache, daß die Einwirkung von alkoholischem Zinnchlorür auf das Methylphenylhydrazon des Isopropylphenylketons und die Grignard'sche Reaktion bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid und *Pr* 1*-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon zur selben Base führte, bietet einen Beweis für die vorher aufgestellte Konstitutionsformel der Base, die nach der Beobachtung der Siedepunktserhöhung von reinem Benzol monomolekular ist.

Menge des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Beobachtete Siedepunktserhöhung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO$
21·32	0·1126	0·048	286	
21·32	0·2042	0·10	249	253
21·32	0·2828	0·15	229·9	

Salze der Base $C_{17}H_{19}NO$.

In verdünnten Mineralsäuren ist die Base leicht löslich. Diese Lösungen nehmen beim Stehen an der Luft nur langsam eine rötliche Färbung an. Die hiebei entstehenden Salze sind aber so leicht löslich, daß sie beim Verdunsten der Lösung an der Luft keinen kristallisierten Rückstand geben. Hingegen ließen sich einige Doppelsalze durch Fällung der salzsauren Lösung der Base leicht kristallisiert erhalten.

[1] Monatshefte für Chemie, *18* (1897), 601.

Digitized by Google

Eisenchloriddoppelsalz.

Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit 20prozentiger Eisenchloridlösung, so entsteht ein Niederschlag, der sich bald in Form von gelbgrünen Kriställchen abscheidet. Diese wurden auf der Saugplatte gesammelt und mit wenig Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

I. 0·3002 *g* des Doppelsalzes werden in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und der Niederschlag zur Entfernung der mitgefällten Base mit säurefreiem Alkohol gewaschen. Das Gewicht des geglühten Eisenoxydes betrug 0·0546 *g*.

II. 0·3082 *g* Doppelsalz gaben nach der Fällung mit Silbernitrat und nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol 0·4103 *g* AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NCl + FeCl_3$
Fe..........	12·72	12·90
Cl..........	32·92	32·71

Platinchloriddoppelsalz.

Mit Platinchlorid gibt die salzsaure Lösung der Base sofort einen kristallinischen Niederschlag. Dieses Doppelsalz schmilzt bei 216 bis 216·5°.

0·3240 *g* Platindoppelsalz gaben 0·0713 *g* Platin.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{18}NCl)_2PtCl_4$
22·00	22·14

Digitized by Google

Pikrat.

Durch Vermischen ätherischer Lösungen von Pikrinsäure und Base entsteht, wie erwähnt, eine Fällung, die nach einiger Zeit kristallinisch wird. Durch Lösen in wenig Weingeist und Fällen mit Äther kann dieses Pikrat gereinigt werden. Es stellt ein hellgelbes kristallinisches Pulver dar, das sich an der Luft nicht verändert und bei 139 bis 140° schmilzt.

0·2817 *g* Substanz ergaben 0·5899 *g* CO_2 und 0·1126 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{22}N_4O_8$
C	57·08	57·26
H	4·43	4·56

Die Überführung der Base in ein Indolderivat, welche beim Trimethylindolinol und beim *Pr* 1ⁿ Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol durch die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure leicht gelingt, konnte weder durch Kochen mit Salzsäure noch auch durch Erhitzen mit Chlorzink auf 120° erreicht werden. Ebensowenig gelang es, die Base durch die Behandlung mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung in ein Indolinon überzuführen. Es war hiebei allerdings eine Reduktion von Kaliumpermanganat erfolgt, die Oxydation jedoch nicht bei der Bildung eines Indolinons stehen geblieben, sondern bis zu nicht mehr faßbaren Produkten vorgeschritten.

Auch die Einwirkung von Bromwasser auf die salzsaure Lösung der Base führte nicht zu dem unter Abspaltung der Phenylgruppe möglichen Dibromindolinon vom Schmelzpunkte 126°,[1] sondern es entstand ein kristallinisches Produkt vom Schmelzpunkte 191°, das nicht näher untersucht wurde.

[1] Monatshefte für Chemie, *17* (1896), 276.

Digitized by Google

Das Ausbleiben der Indolbildung beim Kochen dieser Base mit konzentrierter Salzsäure sowie das Verhalten derselben zu Kaliumpermanganat und Bromwasser lassen erkennen, daß beide Reaktionen nur dann stattfinden, wenn das an der Stelle Pr_2 befindliche Kohlenstoffatom entweder neben dem Hydroxyl nur Wasserstoff oder ein aliphatisches Radikal trägt. In letzterem Falle ist es aber bisher nicht gelungen, die Indolinolbase als solche zu isolieren, sondern es ist stets die unter Wasseraustritt mögliche Alkylenbase erhalten worden.

Digitized by Google

Über substituierte Rhodaninsäuren und ihre Aldehydkondensationsprodukte

(VI. Mitteilung)

von

Ing. chem. **Alois Wagner.**

Aus dem chemischen Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

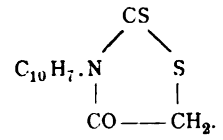
Im Anschluß an die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von Andreasch und Zipser,[1] in welcher auf die Möglichkeit der Verwendung von Rhodaninsäuren zur quantitativen Furfurolbestimmung hingewiesen ist (p. 736), sollte versucht werden, höher substituierte Rhodaninsäuren auf eine solche Verwendbarkeit zu prüfen. Es zeigte sich jedoch, daß die von mir dargestellten und im folgenden beschriebenen neuen Säuren für den beabsichtigten Zweck nicht besser, sondern eher weniger geeignet erscheinen als etwa die Phenylrhodaninsäure, einerseits wegen der nicht sehr glatten und einfachen Darstellung und andrerseits deshalb, weil ihr Verhalten zu den Aldehyden abweicht von dem der bisher bekannten Rhodaninsäuren. Im Gegensatze zu diesen weisen nämlich die hier beschriebenen Säuren im reinen Zustand eine auffallend geringe Reaktionsfähigkeit in Bezug auf die Verbindung mit Aldehyden auf, so zwar, daß es mir nicht gelungen ist, aus den reinen Säuren einheitliche Aldehydkondensationsprodukte zu erhalten, weder mit Eisessig noch mit konzentrierter Schwefelsäure als Kondensationsmittel. Wohl aber

[1] Monatshefte für Chemie, *14*, 725 (1893).

Digitized by Google

gelang mir dies immer bei Anwendung der rohen Säure, worunter ich das erste Einwirkungsprodukt des Chloressigesters auf das substituierte dithiocarbaminsaure Salz verstehe. Die Aufklärung dieser Anomalie bleibt einer späteren Untersuchung vorbehalten. Nachdem auch die Löslichkeitsverhältnisse der Furfurolkondensationsprodukte ihrer Verwendung zur Bestimmung des Furfurols nicht günstig sind — in einem Falle habe ich sogar bei der Kondensation einen nicht kristallisierenden Sirup erhalten — so beschränke ich mich lediglich auf die Beschreibung der dargestellten neuen Rhodaninsäuren und einiger ihrer Kondensationsprodukte.

γ-α-Naphtylrhodaninsäure



Die Darstellung dieses Körpers erfolgte ebenso wie jene der beiden anderen hier beschriebenen substituierten Rhodaninsäuren durch Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf das entsprechend substituierte Ammonsalz der Dithiocarbaminsäure nach der bekannten Methode von Miolati und v. Braun. Das nach der Vorschrift von Heller und Bauer[1] aus 30 *g* α-Naphtylamin, 16·2 *g* Schwefelkohlenstoff und 18 *g* konzentriertem wässerigen Ammoniak erhaltene α-naphtyldithiocarbaminsaure Ammon wurde dann mit der äquivalenten Menge Chloressigsäureäthylester und Alkohol zusammengebracht und bei guter Kühlung geschüttelt. Es trat sofort unter Erwärmen Reaktion ein, welche nach dem Aufhören durch Kochen am Rückflußkühler zu Ende geführt wurde. Beim Verdünnen mit Wasser geht das gebildete Chlorammon in Lösung, während sich ein gelbes Öl am Boden ausscheidet. Dieses wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung von einem weißen, unlöslichen Rückstand abfiltriert.

[1] Journal für prakt. Chemie, *65*, 380.

Digitized by Google

Der in Äther nicht lösliche Körper wurde mit Äther gewaschen und auf Grund seiner Kristallform (feine, glänzende Nadeln), des Schmelzpunktes (203° C.) und seiner Löslichkeit als symmetrischer Di-α-Naphtyldithioharnstoff identifiziert.

Die vom Thioharnstoff abfiltrierte Ätherlösung wurde eingedampft und der Rückstand einige Zeit auf dem Wasserbade, später bei 120° C. im Trockenschrank erhitzt; die verbleibende braune, kristallinische Masse in viel heißem Alkohol gelöst und der auskristallisierende Körper nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

Der so erhaltene Körper stellt ein gelblichweißes Kristallpulver dar, unter dem Mikroskop vierseitige Blättchen, häufig mit abgeschrägten Ecken, welche an sich farblos, aber mit einer amorphen gelben Substanz etwas verunreinigt erschienen. Auch durch oftmaliges Umkristallisieren aus Alkohol oder Aceton gelang es mir nicht, diese Verunreinigung zum Verschwinden zu bringen. Schmelzpunkt 167 bis 168° C. Der Körper ist in Wasser fast unlöslich, in Aceton, Eisessig, Benzol leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich, in Petroläther unlöslich.

Analyse:[1]

I. 0·1913 *g* Substanz gaben beim Verbrennen im offenen Rohre mit Kupferoxyd und Bleichromat 0·4224 *g* Kohlensäure und 0·0676 *g* Wasser.

II. 0·2778 *g* gaben nach Carius 0·4998 *g* Baryumsulfat.

III. 0·4738 *g* gaben 23·40 cm^3 Stickstoff bei 21° C. und 727 *mm* Druck.

IV. 0·1767 *g* gaben 0·3916 *g* Kohlensäure und 0·0576 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9ONS_2$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{13}	156·0	60·19	60·22	—	—	60·44
H_9	9·1	3·50	3·95	—	—	3·65
O	16·00	6·18	—	—	—	—
N	14·00	5·40	—	—	5·48	—
S_2	64·1	24·73	—	24·70	—	—
Molekulargewicht	259·2	100·00				

[1] Die Berechnung erfolgte auf Grund der Atomgewichtszahlen der Deutschen chem. Gesellschaft, O = 16·00.

Digitized by Google

α-Naphtyldithiocarbaminessigsäureäthylester

$$CS\begin{cases} NH.C_{10}H_7 \\ S.CH_2.COO.C_2H_5. \end{cases}$$

Diesen Körper, welcher das primäre Einwirkungsprodukt des Chloressigesters auf α-naphtyldithiocarbaminsaures Ammon darstellt, erhielt ich beim Umkristallisieren des Ätherrückstandes bei der früher beschriebenen Darstellung der α-Naphtylrhodaninsäure, wenn ich ihn nicht auf 100° C. erhitzte.

Um denselben darzustellen, wird das bei der Einwirkung von Chloressigester auf das carbaminsaure Salz erhaltene gelbe Öl in Äther gelöst, die vom Thioharnstoff abfiltrierte Lösung eingedampft, ohne aber mehr als nötig zu erhitzen. Der Rückstand wird in heißem Alkohol gelöst, die beim Erkalten auskristallisierte Masse, d. i. etwa noch vorhandener Thioharnstoff, fertig gebildete Rhodaninsäure und eine geringe Menge des gewünschten Körpers abgesaugt und die Mutterlauge eingedunstet. Der neue Körper kristallisiert in großen, weißen Nadeln, welche häufig zu Drusen vereinigt sind, aus und zeigt nach dem Trocknen im Vakuum Schmelzpunkt 81° C. Ich sah den so erhaltenen Körper erst als α-Naphtylrhodaninsäure an, zumal da er mit Aldehyden in der normalen Weise Kondensationsprodukte liefert. Doch ergab die Analyse, daß nicht diese, sondern der um 1 Molekül Alkohol mehr enthaltende Ester vorlag.

Die Entstehung des α-Naphtyldithiocarbaminessigsäureesters aus dem dithiocarbaminsauren Salz und Chloressigester läßt sich sehr einfach in folgender Weise darstellen:

$$CS\begin{cases} NH.C_{10}H_7 \\ S.NH_4 \end{cases} + \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ \cdot \\ Cl—CH_2 \end{matrix} = CS\begin{cases} NH.C_{10}H_7 \\ S.CH_2.COO.C_2H_5. \end{cases}$$

Ähnliche Ester hat bereits v. Braun[1] auf analoge Weise erhalten und durch längeres Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die entsprechenden Rhodaninsäuren übergeführt.

---

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., *55*, 3386.

Digitized by Google

Der neue Körper ist in Alkohol, Aceton, Äther und Eisessig leicht löslich.

Analyse:

0·1987 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4308 *g* Kohlensäure und 0·0873 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2NS_2$	Gefunden
C..........	59·02	59·13
H..........	4·92	4·91

β-Benzyliden-γ-α-Naphtylrhodaninsäure

```
              CS
             /  \
C10H7—N      S
        |        |
       CO——C = CH.C6H5.
```

Rohe Naphtylrhodaninsäure wurde in Eisessig gelöst und mit der molekularen Menge Benzaldehyd etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Unter intensiver Gelbfärbung trat Reaktion ein und schließlich begann bereits in der heißen Lösung Ausscheidung von gelben, nadelförmigen Kristallen. Nach dem Umkristallisieren aus viel heißem Alkohol bildete der neue Körper hellgelbe, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C.; er ist in Aceton, Benzol, Eisessig ziemlich leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich.

Analyse:

0·1929 *g* Substanz gaben nach der Verbrennung 0·4886 *g* Kohlensäure und 0·0681 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{13}NS_2O$	Gefunden
C..........	69·11	69·08
H..........	3·77	3·95

Aus der Anwendung der rohen Naphtylrhodaninsäure für diesen Kondensationsversuch ergibt sich nach dem oben Gesagten, daß nicht die Rhodaninsäure, sondern der primär ent-

Digitized by Google

stehende Körper mit offener Kette, also der α-Naphtyldithiocarbaminessigsäureäthylester mit dem Aldehyd in Reaktion getreten ist. Es war anzunehmen, daß analog den bisher dargestellten substituierten Rhodaninsäuren auch die reine α-Naphtylrhodaninsäure mit Aldehyden sich kondensieren würde. Als jedoch ein solcher Versuch angestellt wurde, zeigte es sich, daß kein reines Kondensationsprodukt entstanden war.

Entsprechend der ursprünglichen, eingangs erwähnten Absicht, die höher substituierten Rhodaninsäuren auf ihre Eignung für eine quantitative Furfurolbestimmung zu prüfen, versuchte ich auch das Kondensationsprodukt der α-Naphtylrhodaninsäure mit Furfurol darzustellen. Die Eisessiglösung färbte sich dabei wohl dunkel, doch trat beim Abkühlen der Reaktionsmasse keine Kristallisation ein, ebensowenig in einer alkoholischen Lösung derselben. Bei Zusatz von Wasser fiel lediglich Öl aus, welches nicht erstarrte. Wegen dieser für den beabsichtigten Zweck unbrauchbaren Eigenschaften sah ich von einem weiteren Versuche der Darstellung des Furfurolkondensationsproduktes ab.

γ-β-Naphtylrhodaninsäure

$$\begin{array}{ccc} & CS & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ C_{10}H_7-N & & S \\ | & & | \\ CO & \text{———} & CH_2. \end{array}$$

Die Darstellung dieses Körpers erfolgte analog derjenigen des α-Körpers aus Chloressigäther und β-naphtyldithiocarbaminsaurem Ammon. Das letztere wurde wieder nach der Vorschrift von Heller und Bauer erhalten und mit Chloressigäther unter Eiskühlung zur Reaktion gebracht. Der neugebildete Körper wurde durch Wasserzusatz als gelbes Öl abgeschieden, welches nach einiger Zeit erstarrt war und in heißem Alkohol gelöst wurde. Nach dem Erkalten wurde von den ausgeschiedenen blätterigen Kristallen von Di-β-Naphtylthioharnstoff (Schmelzpunkt 198° C.) abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand erst am Wasserbade, schließlich bei 120° C. im Trockenschrank erhitzt und in Alkohol gelöst. Die erste, dunkelbraun gefärbte Lösung kristallisierte beim Erkalten,

Digitized by Google

wohl wegen Gehaltes an harzigen Substanzen, nicht. Der noch ungelöste Rückstand ging bei wiederholtem Auskochen mit Alkohol in Lösung und aus jeder Fraktion schieden sich beim Erkalten Kristalle der β-Naphtylrhodaninsäure aus. Nachdem die einzelnen Fraktionen in Bezug auf Reinheit nicht viel voneinander verschieden waren, wurden sie vereinigt und nochmals aus viel heißem Alkohol umkristallisiert. Die Kristalle erschienen im Mikroskop als beiderseitig zugespitzte Nadeln, welche häufig zu Büscheln vereinigt waren; die größeren Individuen waren braun gefärbt. Der Schmelzpunkt war unscharf zwischen 180 und 190° C.

Analyse:

I. 0·2078 *g* Substanz gaben 0·4603 *g* Kohlensäure und 0·0678 *g* Wasser.
II. 0·2944 *g* Substanz gaben 15·0 cm^3 Stickstoff bei 22·5° C. und 715 *mm* Druck.
III. 0·1811 *g* gaben nach Carius 0·3251 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9ONS_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{13}	156·0	60·19	60·41	—	—
H_9	9·1	3·50	3·65	—	—
O	16·0	6·18	—	—	—
N	14·0	5·40	—	5·60	—
S_2	64·1	24·73	—	—	24·65
Molekulargewicht	259·2	100·00			

β-Naphtyldithiocarbaminsäureäthylester

$$CS\begin{cases} NH.C_{10}H_7 \\ S.CH_2.COO.C_2H_5. \end{cases}$$

Erhitzt man die erkaltete, filtrierte Lösung des ersten, öligen Einwirkungsproduktes von der Darstellung der β-Naphtylrhodaninsäure nicht über 100° C., sondern läßt sie langsam verdunsten, so kristallisiert der Ester in weißen Nadeln aus der Lösung und kann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die Kristalle bilden wetzsteinförmige Nadeln und besitzen einen Schmelzpunkt von 83° C.

Digitized by Google

Die Löslichkeit ist ganz ähnlich derjenigen der entsprechenden α-Verbindung.

Analyse:

I. 0·1873 *g* Substanz gaben 0·4061 *g* Kohlensäure und 0·0846 *g* Wasser.
II. 0·3439 *g* gaben 14·5 *cm*³ Stickstoff bei 20° und 727 *mm* Druck.
III. 0·2405 *g* gaben nach Carius 0·3684 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2NS_2$		Gefunden I.	II.	III.
C_{15}	180·0	58·98	59·13	—	—
H_{15}	15·1	4·94	5·04	—	—
O_2	32·0	10·49	—	—	—
N	14·0	4·59	—	4·70	—
S_2	64·1	21·00	—	—	21·03
Molekulargewicht	305·2	100·00			

Auch dieser Ester gibt mit Aldehyden glatt Kondensationsprodukte, während es mir nicht gelungen ist, aus der reinen β-Naphtylrhodaninsäure solche zu erhalten. Es tritt zwar beim Erhitzen mit Aldehyden in Eisessiglösung meist Gelbfärbung ein, manchmal erhielt ich auch gefärbte Produkte, nie aber ein analysenreines.

β-Benzyliden-γ-β-Naphtylrhodaninsäure

```
           CS
          /  \
C10H7—N      S
        |      |
        CO——C = CH.C6H5.
```

Durch Kondensation der rohen β-Naphtylrhodaninsäure oder des reinen β-Naphtyldithiocarbaminessigsäureesters mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd in Eisessiglösung gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol, in welchem der Körper schwer löslich ist, wurde dieser als gelbes Kristallpulver erhalten und zeigte im Mikroskop viereckige Blättchen, welche sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 202° C.

Analyse:

0·1997 *g* Substanz gaben 0·5050 *g* Kohlensäure und 0·0688 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{13}NS_2O$	Gefunden
C	69·11	68·97
H	3·77	3·85

β-Furfuryliden-γ-β-Naphtylrhodaninsäure

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\; CS \\ \quad\quad\quad\; / \quad \backslash \\ C_{10}H_7-N \quad\quad S \\ \quad\quad\quad | \quad\quad\; | \\ \quad\quad\; CO - C = CH.C_4H_3O. \end{array}$$

Wurde in der gewöhnlichen Weise aus roher Säure, beziehungsweise dem Ester und Furfurol dargestellt. Die Lösung kristallisierte schon während des Kochens und nach dem Erkalten wurde das Kondensationsprodukt in braungelben, dicken Nadeln erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol, in welchem der Körper ebenfalls schwer löslich ist, wurde er in cadmiumgelben, feinen Nadeln, die sich im Mikroskop zu hübschen, pinselförmig verwachsenen Aggregaten vereinigt zeigten, rein erhalten. Schmelzpunkt 208° C. In Eisessig, Aceton und Benzol ist der Körper ziemlich löslich, schwerer in Alkohol und Äther.

Analyse:

0·1934 *g* Substanz gaben 0·4548 *g* Kohlensäure und 0·0593 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2NS_2$	Gefunden
C	64·10	64·13
H	3·27	3·43

γ-*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; CS \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\; / \quad \backslash \\ C_2H_5.O.C_6H_4.N \quad\quad S \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO - CH_2. \end{array}$$

Nach der Angabe von Heller und Bauer wurde aus 30 *g* *p*-Phenetidin, in 60 *g* Alkohol gelöst, 16·5 *g* Schwefelkohlenstoff

Digitized by Google

und 18 *g* 20prozentigem Ammoniak erst das *p*-äthoxyphenyldithiocarbaminsaure Ammon hergestellt, dieses wurde dann mit Alkohol zu einem Brei angerührt und die äquivalente Menge des Chloressigesters zugesetzt. Nach kurzer Zeit begann sich die Masse zu erwärmen und unter Gelbfärbung trat Reaktion ein, welche durch Kühlung gemäßigt und schließlich durch halbstündiges Kochen beendigt wurde. Auf Zusatz von Wasser fiel eine gelbe, flockige Masse aus, die beim Absaugen ein gelbes Öl abgab. Der zurückgebliebene feste Körper bildete, aus Alkohol umkristallisiert, lange, gelblichweiße Nadeln, welche in Eisessig und Aceton ziemlich, in Alkohol und Äther wenig löslich waren und einen unscharfen Schmelzpunkt zeigten. Von 100° C. an begann sich der Körper zu bräunen, zersetzte sich allmählich und war erst bei 182° C. vollständig geschmolzen.

Analyse:

I. 0·2037 *g* Substanz gaben 0·3903 *g* Kohlensäure und 0·0811 *g* Wasser.
II. 0·3823 *g* gaben 19·47 cm^3 Stickstoff bei 20·5° C. und 725·3 *mm* Druck.
III. 0·2599 *g* gaben nach Carius 0·4788 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NS_2O_2$		Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{11}	132·0	52·13	52·26	—	—
H_{11}	11·1	4·38	4·42	—	—
O_2	32·0	12·64	—	—	—
N	14·0	5·52	—	5·65	—
S_2	64·1	25·33	—	—	25·29
Molekulargewicht	253·2	100·00			

Ein Kondensationsversuch mit Benzaldehyd lieferte einen in gelben Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Analyse vermuten ließ, daß ein Gemisch des Kondensationsproduktes mit unveränderter Säure vorgelegen haben dürfte. Weder durch längeres Erhitzen noch bei Anwendung anderer Kondensationsmittel wurde ein reines Kondensationsprodukt erhalten.

Ein zweiter Versuch, die Säure mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu kondensieren, lieferte einen matt goldgelb gefärbten, in

Digitized by Google

langen, teilweise zerschlissenen Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Analysenwerte jedoch vollkommen auf die unveränderte Äthoxyphenylrhodaninsäure stimmten. Der Schmelzpunkt war unscharf von 180 bis 188° C. und es dürfte der so erhaltene Körper die Säure in reinerer Form darstellen als das ursprünglich gewonnene, oben beschriebene Produkt.

Analyse:

I. 0·1875 *g* Substanz gaben 0·3576 *g* Kohlensäure und 0·0757 *g* Wasser
II. 0·4184 *g* gaben 21·2 cm^3 Stickstoff bei 21° C. und 728 *mm* Druck.
III. 0·2864 *g* gaben nach Carius 0·5289 *g* Baryumsulfat.

In 100 Teilen:

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{26}H_{14}N_2S_2O_4$[1]	$C_{11}H_{11}NS_2O_2$	I.	II.	III.
C	64·73	52·13	52·02	—	—
H	2·90	4·38	4·52	—	—
O	13·28	12·64	—	—	—
N	5·81	5·52	—	5·63	—
S	13·28	25·33	—	—	25·36
	100·00	100·00			

Während auch die reine *p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure keine Kondensation mit Aldehyden eingeht, wie dies gleicherweise bei den beiden Naphtylrhodaninsäuren der Fall ist, so gab doch in weiterer Analogie mit diesen das bei der Darstellung erhaltene Öl wieder Kondensationsprodukte, und zwar unter vollkommen normalen Arbeitsbedingungen. Das erstarrte Öl wurde aus Alkohol umkristallisiert und die gelbe Kristallmasse, welche ich wieder als rohe Säure bezeichne, zum Zweck der Kondensation verwendet, wozu sie sich auch vollkommen geeignet erwies.

Auch in diesem Falle scheint bei der Einwirkung des Chloressigesters auf das dithiocarbaminsaure Ammon der Ester entstanden zu sein, welcher jedoch zum Teil bereits durch Alkoholabspaltung in die Ringbindung übergegangen ist, also Rhodaninsäure gebildet hat. Der Ester wurde hier nicht isoliert.

1 β-*p*-Nitrobenzyliden-γ-*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure.

Digitized by Google

β-Benzyliden-γ-*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure

$$\begin{array}{rcl} & CS & \\ & / \quad \backslash & \\ C_2H_5.O.C_6H_4.N & & S \\ | & & | \\ CO & \text{——} & C = CH.C_6H_5. \end{array}$$

Wurde durch Kondensation mit Eisessig aus roher Säure und Bittermandelöl gewonnen und bildet schwefelgelbe, lange, zum Teil fadenförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 212° bis 214° C. Der Körper löst sich in Alkohol ziemlich schwer, leichter in Eisessig, Benzol, Aceton und Äther.

Analyse:

0·2058 *g* Substanz gaben 0·4769 *g* Kohlensäure und 0·0843 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{18}H_{15}O_2NS_2$	Gefunden
C	63·34	63·20
H	4·40	4·58

β-Furfuryliden-γ-*p*-Äthoxyphenylrhodaninsäure

$$\begin{array}{rcl} & CS & \\ & / \quad \backslash & \\ C_2H_5.O.C_6H_4.N & & S \\ | & & | \\ CO & \text{——} & C = CH.C_4H_3O. \end{array}$$

Auch dieses Kondensationsprodukt wurde aus der rohen Säure und Furfurol glatt erhalten, und zwar in chromgelben, langen, verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 197° C. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich wie bei dem Benzaldehydkondensationsprodukt.

Analyse:

0·2006 *g* Substanz gaben 0·4270 *g* Kohlensäure und 0·0685 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet für	
	$C_{16}H_{13}O_3NS_2$	Gefunden
C	58·01	58·05
H	3·93	3·82

Digitized by Google

Eine neue Synthese des γ-Monochloracetessigesters

(I. Mitteilung)

von

M. Picha

(beendet von **R. Doht** und **S. Weisl**).

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

A. Theoretischer Teil.

Eine gelegentliche Beobachtung von R. Doht über die heftige Einwirkung von Aluminiumamalgam auf chlorierte Ester ließ es wünschenswert erscheinen, die hiebei stattfindenden Vorgänge näher zu studieren.

Herr M. Picha, der mit dieser Untersuchung betraut war, wurde — mitten in der Arbeit — von einem tückischen Leiden dahingerafft. Mit Hilfe seiner hinterlassenen Notizen gelang es, nachstehende Arbeit zu vollenden.

Zu den Versuchen wurde der leicht zugängliche Monochloressigsäureäthylester verwendet. Bei der direkten Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Monochloressigester war in der Tat eine äußerst heftige Reaktion zu bemerken. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes führte zu einem ganz unerwarteten Resultate. Das Aluminiumamalgam wirkt hier bei Gegenwart einer Spur Alkohol nicht reduzierend, sondern kondensierend und läßt sich der stattfindende Vorgang durch folgendes Formelbild wiedergeben:

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CO\,\boxed{OC_2H_5 \quad H} \\ \qquad\qquad + \\ CH_2-\boxed{Cl \quad H} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-Cl \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5OH + HCl$$

Es treten also zwei Moleküle des Ausgangsproduktes zusammen unter Bildung von γ-Chloracetessigester und unter Austritt von Alkohol und Chlorwasserstoff.

Damit ist eine neue und elegante Synthese des γ-Chloracetessigesters gegeben.

Dieser Körper war lange unbekannt und ist auf Umwegen erst in den letzten Jahren erhalten worden. Es hat sich nämlich die merkwürdige Eigentümlichkeit bei der Darstellung von Halogenderivaten des Acetessigesters gezeigt,[1] daß Chlor und Brom sich hinsichtlich des Ortes, an dem sie Substitution bewirken, verschieden verhalten. Der durch direkte Chlorierung erhaltene Ester ist seinen Reaktionen nach: $CH_3-CO-CHCl-COOC_2H_5$. Er gibt noch Kupfersalze, das Dichlorsubstitutionsprodukt jedoch nicht mehr. Dagegen führt direkte Bromierung sofort zum γ-Monobromacetessigester.

Haller und Held[2] wollen zwar durch direkte Chlorierung des Acetessigesters ein freilich untrennbares Gemisch des β- und γ-Monochlorproduktes erhalten haben, daß sie zu ihrer Synthese der Zitronensäure verwendeten, Hantzsch[3] hat dies aber, wohl mit Recht, bestritten.

Die erste unzweifelhafte Darstellung des γ-Chloracetessigesters ist Lespieau[4] gelungen. Er erhielt durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Epichlorhydrin einen Körper von der Formel $CH_2Cl-CHOH-CH_2-CNH_2$, den er mit Nitril bezeichnet. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung dieses »Nitrils« erhielt er den entsprechenden

---

1 Liebig's Annalen, *186*, 232; *213*, 137; Berl. Ber., *11*, 2177; *12*, 1298; *23*, 2339; *25*, 728.

2 Annales de chimie et phys., (1891), 146.

3 Liebig's Annalen, *278*, 61.

4 Comptes rendus, *127*, 965.

Digitized by Google

Äthylester $CH_2Cl—CHOH—CH_2—COOC_2H_5$. Unterwirft man diesen Ester[1] der vorsichtigen Einwirkung von Chromsäuregemisch, so erhält man den γ-Chloracetessigester.

Der neue Weg zur Synthese des γ-Chloracetessigesters über den Monochloressigsäureester ist daher weit bequemer und auch vorteilhafter, weil die erzielten Ausbeuten recht gute sind. Durch Abscheidung des in Wasser unlöslichen Kupfersalzes von der Formel

$$\begin{array}{c} CH_2Cl—CO—CH—COOC_2H_5 \\ | \\ Cu \\ | \\ CH_2Cl—CO—CH—COOC_2H_5 \end{array}$$

und Zersetzung desselben mit Schwefelsäure wird der γ-Monochloracetessigester rein erhalten.

Es wurde auch versucht, den γ-Monochloracetessigester mit Aminen in Reaktion zu bringen. Es entstehen hiebei feste Reaktionsprodukte, denen der Charakter von Phenylglycinestern zukommt, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen und behalten wir uns weitere Mitteilungen vor.

B. Experimenteller Teil.

1. Darstellung des Kupfersalzes des Monochloracetessigesters.

120 *g* Monochloressigester werden mit 10 *g* Aluminiumamalgam versetzt und am Rückflußkühler sehr schwach erwärmt; sobald Gasbläschen auftreten, ist die Flamme zu entfernen. Die Reaktion wird alsdann im Verlaufe weniger Minuten äußerst stürmisch, wobei starke Selbsterhitzung, Entweichen von Chlorwasserstoff und starkes Schäumen eintritt. Um Substanzverluste zu vermeiden, ist es zweckmäßig, sich eines langen Kühlers zu bedienen, in den man am oberen Ende einen mit einem Uhrglas bedeckten Trichter einhängt. Sobald die heftige Einwirkung zu Ende ist, wobei die Flüssigkeit sich braungelb färbt, erwärmt man noch eine Stunde gelinde am Rückflußkühler, bis kein Chlorwasserstoff mehr

[1] Comptes rendus, *138*, 421.


Digitized by Google

entweicht. Die Temperatur soll während der ganzen Operation nicht über 120° C. steigen.

Das erkaltete braune zähflüssige Reaktionsprodukt wird in mit verdünnter Schwefelsäure versetztes Wasser eingetragen, wobei sich der gebildete Ester durch seinen die Augen zu Tränen reizenden Geruch bemerkbar macht. Man äthert aus, wäscht wiederholt mit Wasser säure- und aluminiumfrei aus und bringt zum ätherischen Auszug fein gepulvertes Kupferacetat in einer etwas größeren Menge, als der Theorie entspricht. Beim kräftigen Schütteln färbt sich die gelbe Ätherlösung tief dunkelgrün; ist zu wenig Äther vorhanden, so fällt sogleich ein Teil des gebildeten Kupfersalzes in grasgrünen Kristallen aus. Der Äther wird nun abdestilliert und der Kolbeninhalt durch längere Zeit auf 8 bis 10° abgekühlt. Die Kupferverbindung fällt dann als ein Kristallbrei aus, der abgesaugt, über Schwefelsäure getrocknet und aus siedendem Benzol, in welchem Kupferacetat unlöslich ist, umkristallisiert wird. Man erhält so schöne, grüne, verfilzte Nadeln, die abgesaugt, auf dem Wasserbade vom anhängenden Benzol befreit und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das so gewonnene Material ist bereits analysenrein. Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 163° (korr.) und nicht, wie Lespieau angibt, bei 168°.

Die Ausbeute betrug 40 *g*, was zirka 32% der Theorie entspricht.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Materials ergab nachstehende Werte:

I. 0·2757 *g* Substanz gaben 0·3743 *g* Kohlensäure und 0·1030 *g* Wasser.
II. 0·3769 *g* Substanz gaben 0·2803 *g* Silberchlorid.
III. 0·3288 *g* Substanz gaben 0·0668 *g* Kupfersulfür.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{16}O_6Cl_2Cu$
	I.	II.	III.	
C	37·03	—	—	36·87
H	4·15	—	—	4·09
Cl..........	—	18·38	—	18·18
Cu	—	—	16·23	16·31

Digitized by Google

2. Darstellung des γ-Monochloracetessigesters aus seiner Kupferverbindung.

Eine ätherische Lösung des Kupfersalzes wird am Rückflußkühler so lange mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) erwärmt, bis die ätherische Schicht farblos geworden ist. Man trennt die Ätherschicht von der Säure, wäscht mit Wasser säurefrei aus, trocknet den Ätherauszug mit Chlorcalcium und destilliert nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum. Da mit der zur Verfügung stehenden Wasserstrahlluftpumpe das zur unzersetzten Destillation des Esters nötige Vakuum von 11 *mm* (nach Lespieau) nicht erreicht werden konnte, mußte die Analyse unterbleiben, doch ist die Identität mit dem in Frage stehenden Körper durch das Kupfersalz unzweifelhaft bewiesen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die Darstellung des dem Äthoxylacet-aldehyd entsprechenden Aldoles

von

Walter Fried.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Oktober 1906.)

Vor einigen Jahren machte im Auftrage des Herrn Hofrates Lieben Herr Dr. Leiser am hiesigen chemischen Laboratorium den Versuch, aus dem von Lieben dargestellten Äthoxylacetal

$$C_2H_5OCH_2CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$$

durch Abspaltung von Alkohol einen Aldehyd darzustellen, und es gelang ihm auch wirklich, den Äthoxylacetaldehyd $C_2H_5OCH_2CHO$ in wässeriger Lösung zu erhalten.[1]

Herr Prof. Lieben forderte nun mich auf, Kondensationen mit diesem Körper vorzunehmen, wie sie ähnlich schon im Vorjahre Herr Klüger durchgeführt hatte.[2] Zu diesem Behufe galten zunächst meine Bemühungen der Reindarstellung des Äthoxylacetaldehydes, die ich gemeinsam mit den Herren Eissler und Pollak versuchte, welche sich zu gleicher Zeit auch mit diesem Körper näher zu befassen hatten.[3] Zur Bereitung des Äthoxylacetals aus dem Chloracetal verwendeten wir statt der modifizierten Methode von Klüger die ältere von Lieben,[4] die uns viel bessere Ausbeuten lieferte,

---

1 Monatshefte für Chemie, *26*, p. 883, Anmerkung.

2 Ebenda, *26*, p. 879 bis 890.

3 Ebenda, *27*, p. 1129 ff.

4 Ann. d. Chem. u. Pharm., 146, p. 180 ff.

Digitized by Google

und, da uns auch die Reindarstellung des Aldehydes nach Klüger nicht gut gelang, so griffen wir für unsere Kondensationen auf die von Leiser zuerst bereitete wässerige Lösung des Äthoxylacetaldehydes zurück.

Darstellung des Äthoxylacetaldehydes in wässeriger Lösung.

Um wenigstens eine einigermaßen konzentrierte Lösung des Äthoxylacetaldehydes zu erhalten, war ich zunächst bemüht, nicht mehr Wasser als nötig zur Zerlegung des Äthoxylacetals zu nehmen. Nach mehrfachen Experimenten wurde gefunden, daß bei einer Wassermenge, die dreimal so groß ist wie die Menge des Äthoxylacetals, die Reaktion noch glatt von statten gehe. Verwendet man weniger Wasser, so gelingt die Zerlegung entweder gar nicht oder es tritt Braunfärbung und Verharzung der Lösung ein.

Es wurden 30 *g* Äthoxylacetal mit 90 *g* Wasser versetzt und dann noch dazu an einem Glasstabe ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Zuerst bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten, da das Äthoxylacetal in Wasser so gut wie unlöslich ist. Nun wurde auf dem Drahtnetze unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt und zugleich ein schwacher Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geschickt, um vor allem eine Oxydation des Aldehydes durch den Sauerstoff der Luft zu verhindern, dann auch um stoßweises Sieden, wie es gerne bei zwei übereinander gelagerten Flüssigkeitsschichten auftritt, unmöglich zu machen. Dadurch wurde eine regelmäßige kontinuierliche Wirkung erzielt, die sich durch das Verschwinden des oben schwimmenden Acetals kenntlich machte. Nach einer halben Stunde war die Reaktion gewöhnlich beendet. Dann wurde die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat abgestumpft. Um die Lösung möglichst zu konzentrieren, versuchte ich durch Ausfrieren das Wasser von dem Aldehyde zu trennen. Ohne wesentliche Verluste konnte man auf diese Weise die Lösung auf ihr halbes Volumen einengen. Ging ich jedoch weiter, suchte ich das ganze Wasser als Eis zu entfernen und durch Ausäthern daraus den Aldehyd zu gewinnen, so betrug dessen Ausbeute kaum ein Zehntel der berechneten.

Digitized by Google

Versuch einer Kondensation des Äthoxylacetaldehydes mit Isobutyraldehyd.

Zunächst machte mir nun Herr Hofrat Lieben den Vorschlag, eine Kondensation des Äthoxylacetaldehydes mit Isobutyraldehyd durchzuführen. Ich versetzte die von 30 *g* Äthoxylacetal bereitete und durch Ausfrieren auf das halbe Volumen eingeengte Lösung mit der berechneten äquivalenten Menge von 14 *g* Isobutyraldehyd. Dann wurden 15 *g* Pottasche eingetragen, das Gemenge drei Tage geschüttelt, hienach das gebildete Aldol ausgeäthert und schließlich dieses einer Vakuumdestillation unterworfen. Ich erhielt dabei eine Hauptfraktion, die unter 18 *mm* Druck von 112 bis 115° überging. Wie jedoch die Verbrennungsresultate zeigten, war sie kein reines Kondensationsprodukt des Äthoxylacetaldehydes mit Isobutyraldehyd, sondern ein Gemisch desselben mit dem Aldol des Äthoxylacetaldehydes, da die Siedepunkte beider Körper allzu nahe nebeneinander zu liegen scheinen. Eine höhere Fraktion von 160 bis 250° bekam ich beim Erhitzen mit der bloßen Flamme des Bunsenbrenners. Gleichzeitig bildete sich ein weißer Rauch, der auf Zersetzung des Destillationsproduktes hindeutete. Auch ein nochmaliges Fraktionieren ergab keinen konstanten Siedepunkt; es scheint sich hier um ein höheres Kondensationsprodukt der beiden Aldehyde zu handeln. Nach diesen Versuchen, die unter anderem darauf hindeuteten, daß sich das Aldol des Äthoxylacetaldehydes sehr leicht bilde, erteilte mir Hofrat Lieben den Rat, mich mit der Darstellung dieses letzteren Körpers zu befassen.

Darstellung des Aldoles aus Äthoxylacetaldehyd.

Zu diesem Behufe versetzte ich die aus 25 *g* Äthoxylacetal wie oben gewonnene und konzentrierte Lösung des Äthoxylacetaldehydes unter Eiskühlung allmählich mit 8 *g* entwässertem Kaliumcarbonat. Eine deutliche Reaktion trat dabei niemals sofort ein, manchmal eine ganz schwache Gelbfärbung; dann ließ ich zwei Tage stehen und schüttelte noch zirka

Digitized by Google

einen Tag mit Hilfe der Schüttelmaschine, bis die sich oben abscheidende gelbe Aldolschichte nicht mehr an Volumen zunahm. Bezüglich der Temperatur, bei welcher die Reaktion am besten vor sich geht, ist zu bemerken, daß es zwar vorteilhaft ist, anfangs unter Eiskühlung zu arbeiten, um ein Erwärmen beim Auflösen der Pottasche zu verhindern, daß jedoch die Reaktion am günstigsten in dem Temperaturintervall von 5 bis 15° verläuft. Bei höherer Temperatur scheiden sich an Stelle des leichteren Aldols ölige Tropfen am Grunde der Lösung aus, die bei der Fraktionierung im Vakuum zuerst ein wenig einer dünnen Flüssigkeit von nicht konstantem Siedepunkt gaben, während der ganze übrige Rest verharzte. Bei tiefer Temperatur dauerte es längere Zeit, bis sich überhaupt eine deutliche Reaktion zeigte. Das unter den im vorhergehenden angegebenen Bedingungen als Ölschichte an der Oberfläche abgeschiedene Aldol wurde nun von Äther aufgenommen, dann noch die wässerige Lösung einige Male mit Äther behandelt, um auch den noch gelösten Rest des Aldols zu gewinnen. Dann wurde der ätherische Auszug mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, durch Destillation im Wasserbade der Äther und der bei der Zerlegung des Acetals entstandene Alkohol entfernt und schließlich die zurückbleibende Flüssigkeit einer Fraktionierung im Vakuum unterworfen. Bei beiden Destillationen erwies es sich als wichtig, Kohlendioxyd durch die Apparate durchzuleiten, da das Aldol in der Wärme sehr oxydabel ist. Ich erhielt auf diese Weise, abgesehen von einem unbedeutenden Vorlauf, nur eine einzige Fraktion, ungefähr 6 *g*, die unter einem Drucke von 18 *mm* zwischen 115 und 117° überging und als Äthoxylacetaldol, präziser ausgedrückt: Acetaldol (2, 4-Diäthoxyl) oder Butan-1-al-3-ol (2, 4-Diäthoxyl) von der Formel

$$C_2H_5OCH_2CHOHCH{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown O}$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad OC\cdot H_5$$

identifiziert wurde. Dasselbe war eine dünne wasserhelle Flüssigkeit, welche erst nach Wochen, ähnlich den meisten Aldolen, eine zähere Konsistenz annahm. Das Vorhandensein

Digitized by Google

einer $C\langle^{H}_{O}$-Gruppe im Molekül ließ sich leicht durch Aldehydreaktionen nachweisen. Ammoniakalische Silberlösung gab beim Erwärmen mit einem Tropfen der Substanz einen Silberspiegel; eine durch Schwefeldioxyde entfärbte Fuchsinlösung erhielt wieder ihre rote Farbe zurück.

Die Verbrennungsanalyse lieferte Resultate, welche die obige Formel bestätigten.

I. 0·1133 *g* Substanz gaben 0·2248 *g* CO_2 und 0·0921 *g* H_2O.
II. 0·1461 *g* Substanz gaben 0·291 *g* CO_2 und 0·1203 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}O_4$
	I.	II.	
C	54·13	54·32	54·54
H	9·03	9·15	9·09
O	36·84	36·53	36·36

Diese Elementaranalysen lassen erkennen, daß der Körper ein Kondensationsprodukt des ursprünglich vorhandenen Äthoxylacetaldehydes ist und, obwohl man es von vorneherein als wahrscheinlich ansehen konnte, daß bloß zwei Moleküle zusammengetreten seien, so war es, um dies zu bestätigen, doch notwendig, das Molekulargewicht zu bestimmen. Da das Aldol sich nur im Vakuum ohne Zersetzung in den Dampfzustand überführen ließ, verwendete ich hiezu das Verfahren von Bleier und Kohn.[1] Dabei gebrauchte ich mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Aldols Anilin als Heizflüssigkeit und arbeitete bei einem Druck von 14 *mm*. Das Molekulargewicht berechnet sich nach Bleier und Kohn aus der Formel $M = K\frac{q}{p}$, wo q das Gewicht der Substanz in Milligrammen, p die nach deren Verdampfen hervorgerufene Druckänderung, ausgedrückt in Millimetern Paraffinöl, ist. Die Konstante K

[1] Monatshefte für Chemie, *20*, 505 und 909.

Digitized by Google

betrug für unseren Apparat für siedendes Anilin (183°) $K = 1060$.

Es wurden gefunden:

q	p	M
28·5 *mg*	179 *mm*	168·4
22·1	138	170·5

Die gefundenen Zahlen stimmten also mit dem für $C_8H_{16}O_4$ berechneten Wert $M = 176$ nahezu überein. Eine Bestimmung nach Zeisel ergab das Vorhandensein zweier Äthoxylreste. 0·315 *g* Äthoxylacetaldol gaben 0·794 *g* Jodsilber. Theoretisch sollte man, wenn auf ein Molekül Aldol zwei Äthoxylgruppen, das heißt auch zwei Moleküle Jodsilber, kommen, 0·8379 *g* erhalten. Die Formel

$$C_2H_5OCH_2CHOHCH(OC_2H_5)CHO$$

wird also in jeder Hinsicht bestätigt.

Darstellung des ungesättigten Aldehydes.

Die oben festgestellte Konstitution machte es wahrscheinlich, daß sich aus dem Aldol durch Wasserabspaltung ein ungesättigter Aldehyd von der Formel

$$C_2H_5OCH_2CH{=}C(OC_2H_5){-}C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix}$$

gewinnen lassen werde, den man als einen Crotonaldehyd auffassen kann, in dem sowohl an dem α- als auch an dem γ-Kohlenstoffatom je ein Wasserstoff durch die Äthoxylgruppe substituiert ist. Ich versuchte daraufhin die Darstellung dieses Körpers. Es wurden 6 *g* Aldol mit 5 *g* entwässertem Natriumacetat in einem Kölbchen zusammengebracht, dann unter Rückflußkühlung 3 Stunden im Ölbad auf 120 bis 130° erhitzt. Dabei mußte ein Kohlendioxydstrom durchgeleitet werden, um

Digitized by Google

eine Oxydation des erhitzten Aldehydes durch die Luft unmöglich zu machen. Dann wurde der flüchtige Teil des Produktes vorsichtig im Ölbade herausdestilliert und fraktioniert. Eine niedere Fraktion bei 110° gab bei der Analyse Werte, die auf eine verunreinigte Substanz schließen ließen. Dagegen stimmten die bei der Verbrennung der bei 148° übergehenden Fraktion gefundenen Zahlen für den gesuchten ungesättigten Aldehyd.

0·1319 *g* Substanz gaben 0·2927 *g* CO_2 und 0·1018 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{14}O_3$
C	60·52	60·76
H	8·58	8·63
O	30·90	30·61

Derselbe war eine Flüssigkeit von sehr scharfem Geruch und gab, mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt, einen Silberspiegel, wodurch der Charakter eines Aldehydes nachgewiesen war.

Die doppelte Bindung, die bei der Wasserabspaltung entstanden war, wurde durch Bromaddition zuerst qualitativ, dann quantitativ bestimmt. Zu diesem Behufe wurde der ungesättigte Aldehyd in Äther gelöst und mit einer ätherischen Bromlösung versetzt, die 0·008 *g* Brom im Kubikzentimeter enthielt, also ungefähr $^1/_{10}$ normal war. Die Entfärbung trat immer erst nach einigen Minuten ein, doch ließ sich ganz gut das Ende der Reaktion beobachten. 0·176 *g* Aldehyd addierten Brom von 21·9 cm^3 Lösung, das entspricht 0·176 *g* Brom, woraus sich für ein Molekül des ungesättigten Körpers 1·97 Atome Brom, also ungefähr zwei Brom berechnen; es ist somit nur eine doppelte Bindung vorhanden, wodurch auch die Konstitution des ungesättigten Aldehydes bestimmt war.

Digitized by Google

Zum Schlusse gestatte ich mir noch, Herrn Hofrat Prof. Dr. Lieben für die freundliche Unterstützung, die er mir jederzeit zu teil werden ließ, meinen tiefstgefühlten Dank auszudrücken. Gleichzeitig nehme ich auch Veranlassung, Herrn Prof. Dr. Pomeranz sowie auch Herrn Dr. Leiser an dieser Stelle für ihre liebenswürdigen Ratschläge bestens zu danken.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten Abteilungen, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

NOV 1907
132
8-???-1

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. IX. UND X. HEFT.

JAHRGANG 1906. — NOVEMBER UND DEZEMBER.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1906.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,
K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER.
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 9. und 10. Heftes, November und Dezember 1906, des CXV. Bandes, Abteilung IIb, der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse.

Preis des ganzen Heftes: 1 K 70 h — 1 M 70 pf.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. IX. HEFT.

ABTEILUNG IIb.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Kinetik der Ätherbildung aus Dialkylsulfaten durch absoluten Alkohol

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

In absolut alkoholischer Lösung erfolgt Abspaltung von Alkylgruppen durch Alkohol aus Dialkylsulfaten, und zwar in ganz analoger Weise wie durch Wasser.

Die sich hiebei vollziehende Reaktion läßt sich wie folgt, formulieren: z. B. für Diäthylsulfat und Äthylalkohol:

$$SO_4 \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. + C_2H_5OH \rightarrow SO_4 \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right. + C_2H_5O.C_2H_5 \quad \ldots 1)$$

und

$$SO_4 \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \right. + C_2H_5OH \rightarrow SO_4 \left\langle \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right. + C_2H_5O.C_2H_5 \quad \ldots 2)$$

Es wird also in erster Phase aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol Äthylschwefelsäure und Diäthyläther gebildet. In zweiter Phase reagiert die entstandene Äthylschwefelsäure mit Äthylalkohol unter Bildung von Diäthyläther und Schwefelsäure. Wie fast immer bei stufenweise verlaufenden Reaktionen es der Fall ist, verläuft auch hier die erste Stufe der Reaktion, also Gleichung 1), mit größerer Geschwindigkeit als die zweite Stufe, Gleichung 2). Und zwar ist der Unterschied der Geschwindigkeit beider Reaktionen ein ganz enormer. Nach einer ungefähren Schätzung verläuft die zweite Stufe der Reaktion bei der Versuchstemperatur von 57° etwa 10.000mal langsamer als die erste Phase der Reaktion.

Digitized by Google

Man kann also ähnlich wie bei der Verseifung von Dialkylsulfaten durch Wasser die erste Stufe der Reaktion für sich messend verfolgen durch Bestimmung der Zunahme des Säuretiters der Reaktionsflüssigkeit. Diese ist proportional der nach Gleichung 1) gebildeten Äthylschwefelsäure. Denn die zweite Phase der Reaktion, Gleichung 2), verläuft nach oben Gesagtem so langsam, daß die Bildung der Äthylschwefelsäure nach dieser Reaktion vernachlässigt werden kann.

Bei halbwegs einem Überschuß von Alkohol, was bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel ja praktisch auch realisiert ist, tritt die gesamte Menge Diäthylsulfat in Reaktion. Man kann die durch Gleichung 1) dargestellte Reaktion als praktisch vollständig verlaufend ansehen. Da das eine Reaktionsprodukt, Alkohol, im Überschuß vorhanden ist, so folgt die Reaktion dem Gesetz der monomolekularen Reaktion, die Geschwindigkeitskonstante k läßt sich nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

als konstant während des ganzen Reaktionsverlaufes berechnen.

Es war nun in stöchiometrischer Beziehung von einem gewissen Interesse, die Geschwindigkeit der Bildung verschiedener Äther nach Gleichung 1) zu studieren. Durch Anwendung von Dimethylsulfat und absolutem Methylalkohol erhält man Dimethyläther. Zu gemischten Äthern, wie Methyläthyläther und Methylpropyläther, gelangt man durch Behandeln von Dimethylsulfat mit Äthyl-, beziehungsweise Propylalkohol. Ebenso erhält man Äthylmethyläther sowie Äthylpropyläther aus Diäthylsulfat und Methylalkohol, beziehungsweise Propylalkohol.

Bemerkt sei, daß natürlich die verwendeten Alkohole sorgfältig über metallischem Ca getrocknet worden waren. Die nachstehende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder bei einer Temperatur von 55°. In der ersten Spalte sind die angewandten Dialkylsulfate, in der zweiten die als Lösungsmittel verwendeten Alkohole eingetragen, woraus sich ohneweiters die Zusammensetzung der gebildeten Äther ergibt. In Spalte 3

Digitized by Google

sind die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Reaktion eingetragen.

Dialkylsulfat	Alkohol	k
Dimethylsulfat	Methylalkohol	$10 \cdot 9 \times 10^{-3}$
	Äthylalkohol	$7 \cdot 7 \times 10^{-3}$
	Propylalkohol	$6 \cdot 0 \times 10^{-3}$
Diäthylsulfat	Methylalkohol	$3 \cdot 5 \times 10^{-3}$
	Äthylalkohol	$2 \cdot 15 \times 10^{-3}$
	Propylalkohol	$1 \cdot 9 \times 10^{-3}$

Wie nach der Theorie zu erwarten ist, nimmt die Geschwindigkeit der Ätherbildung sowohl bei Dimethyl- als Diäthylsulfat mit steigendem Molekulargewicht ab. Bemerkenswert ist, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Methyläthyläther aus Dimethylsulfat und Äthylalkohol merklich größer ist als aus Diäthylsulfat und Methylalkohol.

Bei dem abnormen Temperaturkoeffizienten der Verseifung von Dialkylsulfaten durch Wasser war es von einem gewissen Interesse, auch die Temperaturkoeffizienten der alkoholischen Verseifung zu studieren. Es zeigte sich, daß derselbe pro 10° für die Ätherbildung aus Dimethylsulfat und Methylalkohol den Wert 3·0 aufwies, während er für die Ätherbildung aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol vom normalen Wert rund 2 pro 10° nur wenig verschieden ist, nämlich 2·1.

Was die zweite Phase der eingangs erwähnten Reaktion anlangt, die Ätherbildung aus Äthylschwefelsäure und Alkohol, so sind einschlägige Versuche in Gang, die bei ungleich höheren Temperaturen ausgeführt werden müssen, um deren Kinetik zu studieren. Es soll aber jetzt schon die Vermutung ausgesprochen werden, daß im Hinblick auf die relative Geschwindigkeit der Ätherbildung aus Alkohol und Schwefelsäure gegenüber der Ätherbildung aus Alkohol und Salzsäure als Träger der Ätherbildung im ersten Falle vielleicht sich intermediär bildendes und wieder zerfallendes Diäthylsulfat anzusehen ist.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Die beiden zu den Versuchen verwendeten Dialkylsulfate, Diäthyl- und Dimethylsulfat, wurden in gleicher Weise dargestellt, beziehungsweise gereinigt, wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben wurde.

Von den gereinigten Dialkylsulfaten wurden nun bestimmte Mengen in einer in Hundertstel geteilten Pipette, die noch Tausendstel zu schätzen gestattete, abgemessen, je 0·5 *cm* von Diäthylsulfat und 0·25 *cm* Dimethylsulfat und in je 10 *cm*, beziehungsweise 5 *cm* der verschiedenen Alkohole einfließen gelassen, die sich in gut verschließbaren Fläschchen befanden und im Thermostaten auf die Versuchstemperatur vorgewärmt waren.

Die verwendeten Alkohole, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, wurden über metallischem Calcium sorgfältig getrocknet. Als Versuchstemperatur erwies sich für die vergleichende Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Äther die Temperatur von 55° am geeignetsten.

Der zeitliche Fortschritt der Reaktion wurde durch Ermittlung des Säuretiters durch $^1/_{10}$ n. Barytlösung festgestellt.

Die im folgenden mitgeteilten Tabellen geben die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 1.

Bildung von Dimethyläther aus Dimethylsulfat und Methylalkohol bei 55°.

t (Minuten)	*x*	*a—x*	*k*
12	6·9	19·6	0·0109
24	11·9	14·6	0·0108
42	17·2	9·3	0·0108
28	13·5	13·0	0·0110
∞	26·5	0·0	

Digitized by Google

Tabelle 2.

Bildung von Methyläthyläther aus Dimethylsulfat und Äthylalkohol bei 55°.

t (Minuten)	*x*	*a—x*	*k*
20	7·9	18·6	0·0077
30	10·9	15·6	0·0077
48	15·3	11·3	0·0077
8·5	3·6	22·9	0·0075
∞	26·5	0·0	

Tabelle 3.

Bildung von Methyläthyläther aus Diäthylsulfat und Methylalkohol bei 55°.

t (Minuten)	*x*	*a—x*	*k*
12	3·5	34·5	0·0035
20	5·6	32·4	0·0035
38	10·2	27·8	0·0036
53	13·6	24·4	0·0036
∞	38·0	0·0	

Tabelle 4.

Bildung von Diäthyläther aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 55°.

t (Minuten)	*x*	*a—x*	*k*
33	5·8	32·2	0·0022
54	9·1	28·9	0·0022
88	13·1	24·9	0·0021
129	17·4	20·6	0·0021
152	19·3	18·7	0·0020
40	6·8	31·2	0·0021
61	10·1	27·9	0·0022
92	13·6	24·4	0·0021
∞	38·0	0·0	

Digitized by Google

Tabelle 5.

Bildung von Methylpropyläther aus Dimethylsulfat und Propylalkohol bei 55°.

t (Minuten)	x	$a-x$	k
29	8·3	17·8	0·0060
36	10·4	16·1	0·0060
58	14·9	11·6	0·0061
88	18·8	7·	0·0061
105	20·2	6·3	0·0059
∞	26·5	0·0	

Tabelle 6.

Bildung von Äthylpropyläther aus Diäthylsulfat und Propylalkohol bei 55°.

t (Minuten)	x	$a-x$	k
44	6·8	31·2	0·0020
69	9·8	28·2	0·0019
116	14·8	23·2	0·0019
166	19·2	18·8	0·0019
∞	38·0	0·0	

In der ersten Spalte der Tabellen sind die Reaktionszeiten t, in der zweiten die Mengen umgesetzten Diäthylsulfats x, in cm^3 $^1/_{10}$ n. Lösung, in der dritten Spalte die nicht umgesetzten Mengen $a-x$, gleichfalls in cm^3 $^1/_{10}$ n. Lösung verzeichnet. In der letzten Spalte sind die aus diesen Daten berechneten Werte von k nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

eingetragen. Der als $t = \infty$ eingetragene Endtiter der Reaktion wurde erhalten nach 24- bis 48stündigem Verweilen bei der Versuchstemperatur. Er änderte sich selbst nach mehrtägigem

Digitized by Google

Stehen bei 55° nicht merklich. Da gleichzeitig die gebildete Menge Schwefelsäure nur gerade innerhalb der analytisch nachweisbaren Menge sich gebildet hatte, ist es mit Recht erlaubt, anzunehmen, daß Bildung von Äthylschwefelsäure, wie sie durch Titration verfolgt wurde, lediglich nach Gleichung 1) erfolgt. Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion festzustellen, wurden noch Versuche mit Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 65° und von Dimethylsulfat mit Methylalkohol bei 31·5° und 44° vorgenommen. Ferner ist noch eine Versuchsreihe der Reaktion von Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 57° mitgeteilt.

Tabelle 7.

Bildung von Diäthyläther aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 65°.

t (Minuten)	x	$a-x$	k
10	3·8	34·2	0·0046
18	6·	31·3	0·0047
34	11·2	26·8	0·0045
50	15·9	22·1	0·004
68	19·9	18·1	0·004
9	21·2	16·8	0·0045
∞	38 0	0·0	—

Tabelle 8.

Bildung von Diäthyläther aus Diäthylsulfat und Äthylalkohol bei 57°.

t (Minuten)	x	$a-x$	k
23	5·3	32·9	0·0028
38	8·5	29·7	0·0029
55	10·7	27·5	0·0026
90	15·85	22·35	0·0026
110	18·6	19·6	0·0026
160	24·2	14·0	0·0027
∞	38·2	0·0	—

Digitized by Google

Tabelle 9.

Ätherbildung von Dimethyläther aus Dimethylsulfat und Methylalkohol bei 31·5°.

t (Minuten)	*x*	*a—x*	*k*
31	1·55	24·95	0·00081
184	7·50	19·00	0·00078
153	6·6	19·90	0·00081
128	5·7	20·80	0·00082
111	5·1	21·40	0 00084
40	1·9	24 6	0·00081
90	4·1	22·4	0·00081
140	6·1	20·4	0·00081
210	8·0	18·0	0·00081
∞	26·5	0·0	—

Tabelle 10.

Ätherbildung aus Dimethylsulfat mit Methylalkohol bei 44°.

t (Minuten)	*x*	*a—x*	*k*
22	4·0	22·5	0·0032
36	6·1	20·4	0·0032
75	10·9	15·6	0·0031
90	12·7	13·8	0·0032
106	14·2	12·3	0·0032
46	7·6	18·9	0·0032
87	11·15	15 35	0·0031
∞	26·5	0·0	—

Während der Temperaturkoeffizient pro 10°, wie es üblich ist, ihn anzugeben, für die Reaktion von Diäthylsulfat und Äthylalkohol sich sofort aus den Werten der Tabellen 7 und 6 infolge des Temperaturintervalles von gerade 10° zu 2·1 ergibt, muß derselbe für die Reaktion Dimethylsulfat-

Digitized by Google

Methylalkohol aus den Werten der Tabellen 1, 9 und 10 berechnet werden. Die Werte von k für verschiedene Temperaturen sind:

31·5° . . . . 0·00082
44·0° . . . . 0·0032
55·0° . . . . 0·0109

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur läßt sich bekanntlich durch eine Gleichung der Form

$$\log k = a + bt$$

darstellen, woraus sich der Quotient für eine Temperaturänderung von 10° auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

stellt.

Aus obigen Versuchsdaten ergibt sich b zu 0·0481, woraus sich der Temperaturkoeffizient pro 10° zu 3·0 berechnet. Er zeigt also einen etwas über dem Normalwert liegenden Wert.

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen über die Thermalquellen von Wiesbaden und deren Radioaktivität

von

Prof. Dr. **Ferd. Henrich.**

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. November 1906.)

Vor zwei Jahren habe ich an dieser Stelle[1] Untersuchungen über die Thermalquellen Wiesbadens mitgeteilt. Gas, Wasser und Sinter dieser Quellen erwiesen sich als radioaktiv. Die weiteren Untersuchungen sind inzwischen fortgeführt und die Resultate zum Teil a. a. O.[2] veröffentlicht worden. In Betreff der Gase, die gleichzeitig mit dem Wasser austreten, hat sich gezeigt, daß ihre Zusammensetzung im Laufe von zwei Jahren bei der Hauptquelle, dem Kochbrunnen, gar nicht, bei der Schützenhof- und Adlerquelle nur in sehr geringen Grenzen schwankt. Schon damals hatte ich außer den früher bereits bekannten Gasen (Kohlensäure, Stickstoff, etwas Sauerstoff) Spuren von Schwefelwasserstoff in den drei Hauptquellen nachgewiesen. Dann wurde die Anwesenheit von Argon mit aller Sicherheit spektralanalytisch festgestellt. Weiter zeigte es sich, daß die Aktivität der Gase in der Hauptsache durch Radiumemanation hervorgerufen wird. Als Zersetzungsprodukt derselben mußte Helium erwartet werden. Auf seine Anwesenheit war von Anfang an mein Augenmerk gerichtet und l. c. ist eine Versuchsanordnung beschrieben, durch die ich dies Gas nachzuweisen hoffte. Indessen führte weder dieser noch andere

[1] Monathefte für Chemie, *26*, 149 (1905).

[2] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1904, p. 1757; 1905, p. 1011, sowie Chemikerzeitung, 1906, Nr. 21, p. 220.

Digitized by Google

Versuche zum Ziel. Schon damals sprach ich die Vermutung aus, daß die linienreichen Spektren der anderen vorhandenen Gase das Spektrum des Heliums nicht in Erscheinung treten lassen. Ist es doch längst bekannt, daß Helium bei Gegenwart anderer Gase im Funkenspektrum nur dann gesehen wird, wenn es z. B. neben Wasserstoff und Stickstoff in einer Menge von 10%, neben Argon bei 0·58 *mm* Druck in einer solchen von 25% vorhanden ist.

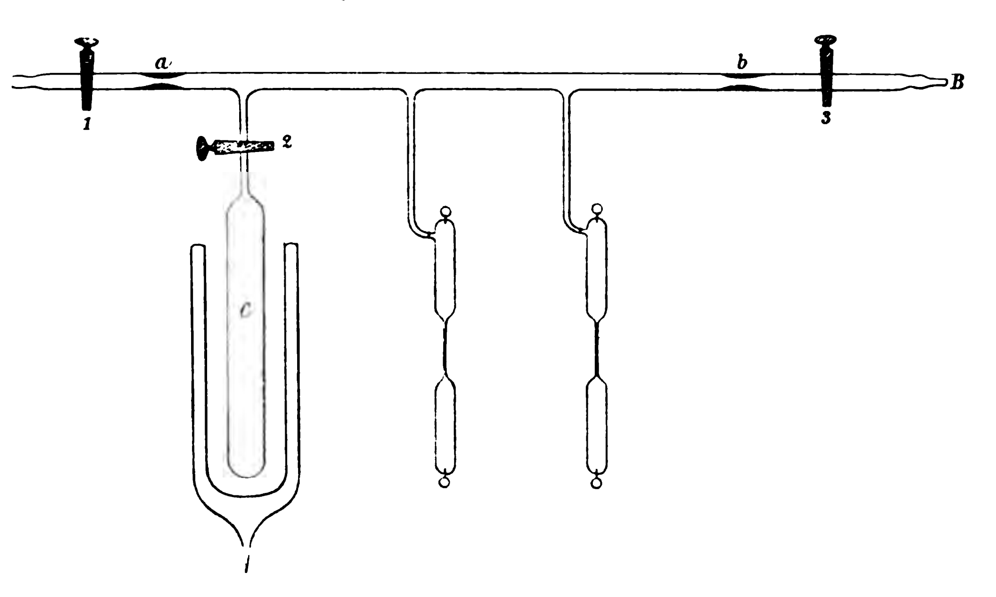
Nun hat Dewar[1] vor kurzem gefunden, daß Kohle — am besten die von Kokosnußschale — bei der Temperatur der flüssigen Luft so gierig Gase absorbiert, daß man mit Hilfe dieser Eigenschaft einen abgeschlossenen Gasraum von bestimmter Größe bis zum Vakuum des Kathodenlichtes evakuieren kann. Indessen ist das Absorptionsvermögen der Kohle den verschiedenen Gasen gegenüber nicht gleich groß und gerade Helium wird im Vergleich zu Wasserstoff, Stickstoff, Argon etc. nur in relativ geringer Menge von der Kohle aufgenommen. Evakuiert man nun einen Gasraum, der Helium im Vergleich zu den anderen Gasen nur in geringer Menge enthält, vermittels auf zirka —180° gekühlter Kohle, so können sich die Mengenverhältnisse durch die auswählende Absorption der Kohle so zu Gunsten des Heliums verschieben, daß es seiner Menge nach im Gasraum die anderen Gase überwiegt. Schon Dewar zeigte, daß sich auf diesem Wege Helium in Gemischen noch nachweisen läßt, wenn seine Menge auch nur $^1/_{1000}$ der gesamten Gasmenge beträgt. Auch bei den Gasen der Wiesbadener Thermalquellen gelang es so, das Helium in Erscheinung zu bringen, und ich benützte die folgende apparative Anordnung:

Das mit zwei gut schließenden Hähnen versehene, nicht zu enge Glasrohr AB ist an den Stellen a und b etwas verjüngt. An es wurden zwei Geißler'sche Röhren und das Gefäß C angeschmolzen. Letzteres enthielt frisch dargestellte Kokosnußkohle und konnte durch einen Hahn von der Röhre abgeschlossen werden.

[1] Comptes rendus, 1904, ferner Wohl, Ber. d. D. chem. Ges., 1905, p. 4149, und Erdmann, ibid., 1906.

Digitized by Google

Zunächst wurde bei geschlossenem Hahn 1 und geöffnetem Hahn 2 die Röhrenkombination mit einer Quecksilberluftpumpe, die an *B* angeschlossen war, evakuiert. Dabei erhitzte ich die Geißler'schen Röhren fortwährend mit einer Bunsenflamme. Nachdem das Vakuum des Kathodenlichtes erreicht war, wurde Hahn 3 geschlossen und durch Hahn 1 vorsichtig und langsam Thermalquellengas eingelassen, das zunächst sorgfältig von Kohlensäure befreit und dann durch Schwefelsäure, Natronkalk und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet war. Wieder wurde,



nachdem Hahn 1 geschlossen und Hahn 3 geöffnet war, mit der Quecksilberluftpumpe bis zum Kathodenvakuum evakuiert und dieser Prozeß des Einlassens und Auspumpens von Thermalquellengas noch fünfmal wiederholt, wobei die Geißlerschen Röhren stets erhitzt wurden. Dann schmolz ich an *b* ab, füllte die Röhrenkombination unter geringem Überdruck mit Gas und schloß auch bei *a* durch Abschmelzen vom Gasometer ab. Nun wurde das Gefäß *C* mit flüssiger Luft gekühlt, während Hahn 2 geöffnet und ein Geißlerrohr mit einem Induktionsapparat und dem Spektralapparat verbunden war. Allmählich zeigte sich das Spektrum des Stickstoffs, Argons und Wasserstoffs, während von Helium noch nichts zu sehen war. Bald

Digitized by Google

aber verlor sich das Spektrum des Stickstoffs ganz und das des Argons und Wasserstoffs verblaßte mehr und mehr. Damit begann fast an der gleichen Stelle des Spektralapparates, wo sich gegebenenfalls die Natriumlinie befindet, eine helle Linie aufzublitzen, die sich mehr und mehr verstärkte. Im Laufe weniger Minuten entwickelte sich nun ein Spektrum zu voller Stärke, das schon äußerlich dem des Heliums völlig glich und beim Vergleich mit dem Spektrum eines Heliumrohrs völlige Identität mit diesem zeigte. Damit ist auch Helium mit Sicherheit in den Thermalquellen Wiesbadens nachgewiesen.

Es wurde auch versucht, die durch flüssige Luft kondensierte Emanation in die Geißler'schen Röhren einzufüllen, indessen bisher ohne vollen Erfolg. Doch werden weitere diesbezügliche Versuche ausgeführt.

Die Radioaktivität des Wassers der Thermalquellen wurde früher so von mir bestimmt, daß ich das Wasser auskochte, die entweichenden Gase auffing, in den Elektrometerraum brachte und ihren Voltabfall in bestimmter Zeit feststellte. Diese Methode war mit augenfälligen Fehlerquellen behaftet und ich sprach das damals auch aus mit den Worten: »Diese Methode macht noch keineswegs Anspruch auf Vollendung. Ich bin mir ihrer Schwächen wohl bewußt und hoffe, sie noch zu weit höherem Grade von Genauigkeit ausbilden zu können. Da indessen alle Operationen ganz gleichartig und mit den gleichen Mengen bei den verschiedenen Wassern ausgeführt wurden, so sind die Resultate doch untereinander vergleichbar. Wenn einmal eine völlige Einigung über die Art der Untersuchung der Radioaktivität erfolgt ist, werden die Werte von neuem bestimmt.«

Diese Einigung ist inzwischen in den Hauptpunkten erreicht worden. Die Methode, mit der im Wasser gelösten Emanation ein bestimmtes Volumen Luft zu aktivieren und dessen Aktivität zu messen, ist inzwischen durch die Untersuchungen von Mache[1] und seinem Mitarbeiter sowie von Engler und Sieveking[2] zu solcher Genauigkeit und Bequem-

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 349 (1905); Mache und St. Meyer, ibid., p. 595 und 891.

[2] Zeitschrift für Elektrochemie, 1905, p. 714.

Digitized by Google

lichkeit ausgebildet worden, daß die Methode des Auskochens dagegen zurückstehen muß. Ich fand das sogenannte Fontaktoskop von Engler und Sieveking als ungemein handlich und praktisch und habe deshalb die neuen Bestimmungen mit ihm ausgeführt. Die Einzelheiten müssen l. c. nachgelesen werden. Stets kam 1 *l* Wasser zur Untersuchung und den Voltabfall, der durch die in ihm enthaltene Emanationsmenge bewirkt wird, bezog ich auf eine Stunde. Dabei wurden die von Mache eingeführten Korrekturen angebracht, die sich auf die nach dem Durchschütteln mit einem bestimmten Volumen Luft im Wasser verbleibende Emanation und auf die Induktion des Gefäßes bezogen. Um die so erhaltenen Resultate auch mit denen vergleichen zu können, die mit Apparaten anderer Kapazität an anderen Orten erhalten wurden, schlug Mache l. c. vor, die Beobachtungen des Voltabfalls für 1 *l* Wasser und 1 Stunde auf die Sättigungsstromstärke i in absoluten elektrostatischen Einheiten umzurechnen. Der tausendfache Betrag von i gibt dann bequeme und übersichtliche Zahlen. Damit ist die folgende Tabelle ohneweiters verständlich.

		Voltabfall pro 1 *l* in 1 Stunde	$i.10^3$ in E. S. E.	Temperatur in Grad Celsius
Quellen der Quellenspalte	Kochbrunnen	721	10·2	68
	Spiegelquelle [1]	467	6·6	66
	Adlerquelle	379	5·3	64
	Schützenhofquelle	4117	58·0	50
	Faulbrunnen	291	4·1	—
* Bäckerbrunnen		72	1·0	56
* Quelle des Herrn Dr. Kurz [2]		6859	96·6	42 (?)
* » » Schwarzen Bockes [3]		305	4·3	59
* » » Pariserhofes		1813	25·5	58
* Leitungswasser des Laboratoriums		381	5·8	—

[1] Da diese Quelle selbst nicht zugänglich ist, konnte das Wasser erst in einer Entfernung von zirka 100 *m* vom Ursprung entnommen werden.

[2] Die starke Aktivität dieser Quelle wurde bereits vor zwei Jahren von Herrn Professor A. Schmidt in Wiesbaden entdeckt. Vergl. Physikal. Zeitschrift, 1904.

[3] Gemeinsame Quelle der Badhäuser Schwarzer Bock, Drei Lilien und Vier Jahreszeiten.

Digitized by Google

Die Aktivität der mit einem Stern bezeichneten Quellen bestimmte unter meiner Anleitung Herr stud. Günther Bugge.

Wie damals, so zeigte sich auch jetzt, daß von den drei Hauptquellen die Schützenhofquelle die am stärksten, die Adlerquelle die am schwächsten radioaktive ist, während der Kochbrunnen in der Mitte steht. Schon früher fanden Engler und Sieveking, daß die Aktivität einiger Quellen von Baden-Baden starken Schwankungen unterworfen ist. So betrug der Wert von $i \cdot 10^3$ bei der Büttquelle einmal 82, ein anderes Mal bei geringem Wasserzulauf 109. Ähnliche Beobachtungen machte ich bei den Wiesbadener Thermalquellen. Die Schützenhofquelle z. B. ergab an verschiedenen Tagen folgende Werte von $i \cdot 10^3$: 61, 58, 54. Kleiner scheinen die Schwankungen beim Leitungswasser zu sein, wo an zwei verschiedenen Tagen $i \cdot 10^3 = 5{\cdot}4$ und $5{\cdot}8$ gefunden wurde. Durch welche Ursachen diese Schwankungen bedingt sind, konnte bisher noch nicht festgestellt werden. Jedenfalls muß das Wasser der Quellen zu verschiedenen Jahreszeiten, bei wechselndem Barometerstand, bei regnerischem, schönem Wetter etc. untersucht werden.

Digitized by Google

Über eine neue Darstellungsmethode für Amide substituierter Malon- und Acetessigsäuren

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

Nach meinen früher mitgeteilten Beobachtungen [1] gelingt es, aus den betreffenden Methylestern Dimethyl-, Methyläthyl- sowie Methylbenzylmalonamid darzustellen und auch Dimethyl- und Methyläthylacetessigsäureamid können mittels wässerigen Ammoniaks leicht gewonnen werden. Für die Darstellung symmetrisch substituierter Malonamide, von der Äthylreihe angefangen, ist man dagegen auf den Umweg über das Chlorid angewiesen, und andere als die genannten Dialkylacetessigsäureamide zu bereiten fehlt überhaupt bis jetzt die Methode.

Wie im folgenden gezeigt werden wird, gelingt nun aber speziell die Herstellung letzterer Substanzen vermittels des Kunstgriffes, die Einführung des zweiten Alkylrestes in das Molekül der in jedem Falle leicht zugänglichen Monoalkylacetessigsäureamide nachträglich vorzunehmen.

So wird beispielsweise Diäthylacetessigsäureamid durch Behandeln von Monoäthylacetessigester mit Ammoniak, Isolieren des entstandenen Produktes und Kochen desselben mit Natriumäthylatlösung und Jodäthyl in 80prozentiger Ausbeute erhalten. Man kann auch, was natürlich praktisch nie in Frage kommt, vom nicht substituierten Acetessigsäureamid ausgehen.

---

[1] Monatshefte für Chemie *27*, 31 (1906); Berl. Ber., *39*, 198 (1906).

Digitized by Google

Malonsäureamid läßt sich nach diesem Verfahren ebenfalls sehr leicht alkylieren, doch ist vorläufig erst die einmalige Einführung der Alkylgruppe gelungen; indessen werden die Versuche, auch hier zu disubstituierten Derivaten zu gelangen, fortgesetzt.

Darstellung von Diäthylacetessigsäureamid.

5 *g* Äthylacetessigsäureamid wurden mit 20 cm^3 Natriumäthylatlösung, welche 1 *g* Natrium entsprach, 5 cm^3 Jodäthyl und 30 cm^3 absolutem Alkohol zwei Stunden stehen gelassen, dann 3 Stunden gekocht, wieder 5 cm^3 Jodäthyl zugesetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Nunmehr wurde eingedampft, bis sich in der Hitze eine Kristallhaut zeigte, 10 cm^3 Wasser zugesetzt und unter Umrühren erkalten gelassen. Das ausgeschiedene Jodnatrium ging in Lösung und die wenige Augenblicke klare Lösung erfüllte sich rasch mit glitzernden Kristallen, bis schließlich alles zu einem Brei erstarrte.

Man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und kristallisiert unter Tierkohlezusatz aus wenig Wasser um. Die so erhaltenen farblosen langen Nadeln schmelzen konstant bei 122 bis 123°.

Aus der eingeengten Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen des Produktes, das nach der Analyse reines Diäthylacetessigsäureamid ist, gewinnen.

0·188 *g* gaben bei 740 *mm* und $t = 20°$ 15·5 cm^3 Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$	Gefunden
N	8·9	9·2

Ein Versuch, das durch Lauge abspaltbare Ammoniak zur quantitativen Bestimmung zu verwerten, ergab unverwendbare Resultate.

Methylpropylacetessigsäureamid.

Als Ausgangsmaterial diente Methylacetessigsäureamid, das in der weiter unten angegebenen Weise aus dem nicht substituierten Acetessigsäureamid gewonnen worden war.

Der Versuch wurde ganz ähnlich, wie oben angegeben, mit Natriumpropylat und Propyljodid ausgeführt.

Digitized by Google

Es wurde in 70prozentiger Ausbeute ein aus Wasser prachtvoll kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 125° erhalten.

Die Analyse ergab:

17 *cm*³ Stickstoff bei $t = 20°$ und $b = 741$ *mm* für 0·206 *g* Substanz.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{15}O_2N$	Gefunden
N	8 9	9·24

Acetessigsäureamid.

Das Amid der Acetessigsäure in reiner Form darzustellen, ist nach vergeblichen Versuchen, die Duisberg[1] angestellt hatte, erst Claisen und K. Meyer[2] gelungen. Nach ihren kurzen Angaben läßt sich der Körper »ziemlich leicht aus Acetessigester durch längeres (mehrwöchentliches) Zusammenstehen mit wässerigem, zirka 10prozentigem Ammoniak« als dicklicher Sirup erhalten, welcher über Schwefelsäure langsam kristallisiert, und durch Abpressen gereinigt, bei 50° schmelzende Kristalle bildet. Die Ausbeute an Rohamid betrug zirka 30 bis 40%.

Nach meinen Erfahrungen läßt sich nach dieser Vorschrift reines Amid nur schwer in größerer Menge erhalten. Die lange Reaktionsdauer bedingt teilweise Verseifung des Amids zu acetessigsaurem Ammon, welches ebenso wie seine mitentstehenden Zersetzungsprodukte, Aceton und kohlensaures Ammon, die Kristallisation des Amids verhindert. Der nach dem Eindunsten im Vakuum erhaltene Sirup wurde zwar nach langem Stehen unter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd halbfest und enthielt, wie aus dem folgenden hervorgeht, mindestens 70% Amid, aber ein Isolieren des letzteren durch Absaugen oder Abpressen gelang nur höchst unvollkommen.

---

[1] Annalen, *213*, 174 (1882).

[2] Berl. Ber., *35*, 583 (1902).

Digitized by Google

Dagegen wird das Amid sehr leicht und rasch in guter Ausbeute rein erhalten, wenn man statt vom gewöhnlichen Acetessigester vom Methylester ausgeht.

100 *g* acetessigsaures Methyl wurden in einem halben Liter 15prozentigem Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit schied nach 24stündigem Stehen 7 *g* einer schönkristallisierenden Substanz aus, die sich nach Schmelzpunkt (84°) und Eigenschaften als Aminocrotonsäuremethylester erwies. Geringe Mengen desselben Körpers wurden noch durch mehrmaliges Ausschütteln der ammoniakalischen Lösung mit Äther gewonnen.

Man konzentriert nunmehr im Vakuum bis auf zirka 50 cm^3 und läßt unter öfterem Umrühren in offener Schale stehen. Nach wenigen Stunden beginnen sich am Boden des Gefäßes kompakte farblose Kristalle auszuscheiden, die nach und nach fast die ganze Flüssigkeit aufzehren. Man saugt ab und kristallisiert die bereits fast völlig reine Substanz aus sehr wenig warmem Wasser um. Schmelzpunkt 50°, wie von Claisen und Meyer angegeben.

Zur

Methylierung des Acetessigsäureamids

wurde analog obigen Angaben mit Natriummethylatlösung und Jodmethyl vorerst einige Stunden stehen gelassen, dann noch ein paar Stunden gekocht, konzentriert und auf Zusatz von etwas warmem Wasser erkalten gelassen.

Es schieden sich massenhaft bis zu 8 *cm* lange, farblose, starke Nadeln ab, die sofort den richtigen Schmelzpunkt des Monomethylacetessigsäureamids zeigten. Ausbeute fast quantitativ.

Wie ein weiterer Versuch zeigte, kann man, ohne das Monomethylderivat zu isolieren, durch Zusatz erneuter Mengen Methylat und Jodmethyl direkt zum Dimethylacetessigsäureamid gelangen.

Auch das oben besprochene entwässerte sirupöse Produkt, das aus Acetessigsäureäthylester gewonnen war, ließ sich in gleicher Weise methylieren. Der Ausbeute an Monomethylderivat entsprechend bestand es größtenteils aus Amid.

Digitized by Google

Äthylierung von Malonsäureamid.

8 *g* Malonamid wurden mit 70 *cm*³ Äthylat (etwas mehr als die berechnete Menge) und 20 *cm*³ Jodäthyl in üblicher Weise digeriert. Die schwach gefärbte Lösung wurde mit etwas schwefeliger Säure und Wasser versetzt, konzentriert und heiß von ein wenig Harz filtriert. Beim Erkalten erfolgte reichliche Kristallisation. Das noch gelbliche Reaktionsprodukt unter Tierkohlezusatz aus Wasser umkristallisiert, schmolz bei 214° und erwies sich durch seine Eigenschaften (Mischungsschmelzpunkt etc.) als Monoäthylmalonamid. Ausbeute 7·1 *g*, unter Zurechnung der aus der Lauge erhaltenen, fast ebenso reinen Anteile.

5 *g* dieses Produktes wurden nun mit Natriummethylat und Jodmethyl weiter behandelt. Dabei machte sich die Schwerlöslichkeit des Amids in Methylalkohol störend geltend. Nach vierstündigem Kochen und Erkaltenlassen schieden sich in der Lösung über 4 *g* unverändertes Amid ab. Das Filtrat mit neuen Mengen Methylat und Jodmethyl weiter gekocht, lieferte aber bei der Aufarbeitung auch nur unverändertes Monoäthylmalonamid.

Es soll nun versucht werden, die Einwirkung unter Druck zu erzwingen.


Digitized by Google

Digitized by Google

Über eine neue Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson.

Das Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Chlornitrobenzol

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

Vor einiger Zeit habe ich gemeinsam mit O. Rodinis unter anderem über die Lösungsgleichgewichte von *m*- und *p*-Chlornitrobenzol und Anilin berichtet.[1] Aus dem Verlauf der Löslichkeitslinien war ersichtlich, daß Anilin mit den genannten Chlornitrobenzolen zu keinerlei Verbindung zusammentritt. Das gleiche kann ich in vorliegender Mitteilung vom System *o*-Chlornitrobenzol-Anilin berichten. Die nach der bekannten, von mir öfter angegebenen Methode gewonnenen Versuchsergebnisse sind in der Tabelle auf p. 1088 gegeben.

Die Vergleichung der Löslichkeitsverhältnisse sämtlicher drei isomerer Chlornitrobenzole in Anilin hat deshalb ein gewisses Interesse, weil hier ein neuer Fall einer Ausnahme der Regel von Carnelley und Thomson vorlag, worauf mich Herr Bakhuiz-Roozeboom brieflich aufmerksam zu machen die Liebenswürdigkeit hatte.

Carnelley und Thomson stellten aus der Literatur und eigenen Versuchen die Angaben über Löslichkeit isomerer

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 125 (1906).

Digitized by Google

Lösungsgleichgewicht zwischen Anilin und *o*-Chlornitrobenzol.

Menge Anilin: 7·28 *g*.

Zusatz von *o*-Chlornitrobenzol	Gewichtsprozente *o*-Chlornitrobenzol	Molekülprozente *o*-Chlornitrobenzol	Schmelzpunkt
0·00	0·0	0·0	— 5·5
0·57	7·3	4·4	— 7·8
1·33	15·5	9·7	—11·0
2·12	22·6	14·7	—13·5
3·06	29·6	19·9	—17·0
4·05	35·7	24·7	—17·0
5·32	42·2	30·1	—12·0
6·37	46·7	34·1	— 7·0
7 72	51·5	38·5	— 3·0
10·16	58·3	45·2	+ 2·0
12·60	63·4	50·6	+ 6·0
15·50	68 1	55·8	+ 9·0
17·88	71·1	59·3	+12 0

Menge *o*-Chlornitrobenzol: 6·52 *g*.

Zusatz von Anilin	Gewichtsprozente *o*-Chlornitrobenzol	Molekülprozente *o*-Chlornitrobenzol	Schmelzpunkt
0·00	100·0	100·0	32·0
0·49	93·0	88·7	27·0
1·26	83·8	75·8	20·7
2·23	74·5	63·3	14·5
3·08	67·9	56·8	9·5
4·84	57·4	44·3	1·5

Digitized by Google

organischer Verbindungen in allerlei Lösungsmitteln, meist bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und kamen dabei zur Regel:[1]

»Für eine Gruppe isomerer organischer Stoffe ist die Reihe der Löslichkeit dieselbe wie die Reihe der Schmelzpunkte, d. h. der leicht schmelzbare ist auch am löslichsten.«

Sie fanden diese Regel in 1755 von 1778 Fällen bewährt. Vergleicht man nun die Löslichkeitslinien der drei isomeren Chlornitrobenzole in Anilin, wie sie der Veranschaulichung halber in beistehendem Diagramm verzeichnet sind, so sieht man, daß die Löslichkeitslinien von *o*- und *m*-Chlornitrobenzol in ihrem ganzen Verlauf bis zum eutektischen Punkte der Regel von Carnelley und Thomson gehorchen.

Die Löslichkeitslinie von *p*-Chlornitrobenzol gehorcht dieser Regel jedoch nur bis zu einer Temperatur von —2·5°.

Oberhalb dieser Temperatur gilt also die Regel von Carnelley und Thomson.

Bei +10° z. B., welche Temperatur durch die Abszisse 1 im Diagramm ersichtlich gemacht ist, sind die Löslichkeiten *l* der drei Isomeren in Molekülprozenten:

	Schmelzpunkt	Löslichkeit
o-Chlornitrobenzol	32·0°	57·0
m-Chlornitrobenzol.........	43·0°	36·5
p-Chlornitrobenzol	82·5°	27·0

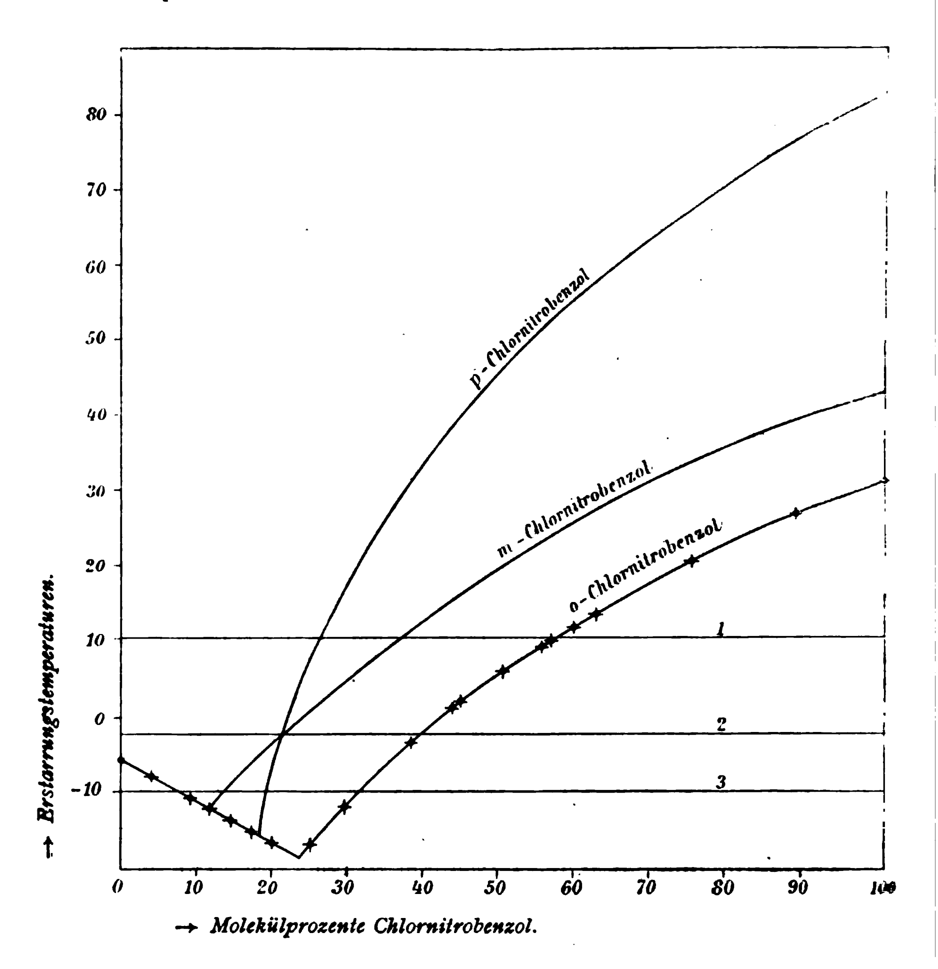
Die Löslichkeit des Isomeren mit dem höchsten Schmelzpunkt ist am niedrigsten.

Bei —2·5° schneiden sich die Löslichkeitslinien der *p*- und *m*-Verbindung, d. h. die Löslichkeiten der beiden Isomeren werden bei dieser Temperatur gleich. Unterhalb dieser Temperatur, bei —10° z. B., wird die Löslichkeit von *p*-Chlornitrobenzol der höchstschmelzenden Verbindung größer als die des *m*-Chlornitrobenzols, des niedriger schmelzenden Isomeren, wie folgende Übersicht zeigt:

[1] Journ. Chem. Soc., *53*, 782 (1888).

Digitized by Google

	Schmelzpunkt	Löslichkeit bei —2·5	—10
o-Chlornitrobenzol	32·0°	39·0	31·0
m-Chlornitrobenzol	43·0°	21·5	14·0
p-Chlornitrobenzol	82·5°	21·5	18·5



Unterhalb —2·5° gilt also für *m*-Chlornitrobenzol und *p*-Chlornitrobenzol die Regel von Carnelley und Thomson nicht.

Derartige Fälle, in denen die Regel von Carnelley und Thomson nur innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles

Digitized by Google

gültig ist, kurz, es zur Überschneidung der Löslichkeitslinien zweier Isomerer kommt, scheinen nicht vereinzelt zu sein.

Wie aus den in der Arbeit von mir und O. Rodinis mitgeteilten Diagrammen zu ersehen ist, findet ein analoger Fall bei den Systemen Anilin-*p*-Dinitrobenzol und Anilin und *o*-Dinitrobenzol statt. Oberhalb +10° gilt die Thomson-Carnelley'sche Regel; das *p*-Dinitrobenzol vom höheren Schmelzpunkt zeigt bis 10° geringere Löslichkeit in Anilin. Bei 10° wird die Löslichkeit der beiden Isomeren gleich und unterhalb 10° erscheint die Löslichkeit des niedriger schmelzenden *o*-Dinitrobenzols als die kleinere. Das *m*-Dinitrobenzol kann in diesem Falle nicht in den Bereich der Betrachtungen gezogen werden, da es entgegen dem Verhalten der anderen beiden Isomeren mit Anilin zu einer Verbindung, und zwar im äquimolekularen Verhältnis zusammentritt, also nicht zu jenen indifferenten Stoffen gehört, bei denen einfache Verhältnisse zu erwarten sind, eine Vorbedingung für die Gültigkeit der Regel von Thomson und Carnelley.

Digitized by Google

Über die eigenartige Wirkung von H-Ionen bei der Bildung von sauren Alkylsulfaten aus den neutralen durch Wasser im heterogenen System

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1906.)

Es ist aus der Literatur bekannt, daß die Darstellung von Äthylschwefelsäure und auch von Methylschwefelsäure am einfachsten gelingt, wenn man Diäthylsulfat, beziehungsweise Dimethylsulfat mit warmem Wasser schüttelt.[1]

Diese Darstellungsweise bietet ein hervorstechendes Beispiel für den stufenweisen Verlauf der Abspaltung von Alkylgruppen der Ester einer mehrbasischen Säure und es war daher ein gewisses Interesse, oben erwähnte Reaktion kinetisch messend zu verfolgen.

Bei Temperaturen, bei welchen die Abspaltung der einen Alkylgruppe nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle SO_4 + H_2O \rightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix} \Big\rangle SO_4 + C_2H_5{-}OH$$

mit einer für die messende Verfolgung des Reaktionsverlaufes geeigneten Geschwindigkeit von statten geht, d. i. bei zirka 30 bis 50°, erfolgt die Zersetzung der Äthylschwefelsäure durch

[1] Serullas, Ann. chim. phys., *39*, 153. — Liebig's Ann. Pharm., *13*, 27.

Digitized by Google

Wasser derart langsam, daß dieselbe im Vergleiche zu obiger Reaktion vollständig zu vernachlässigen ist. Man kann also den zeitlichen Fortschritt der Reaktion durch Bestimmung des Säuretiters der Reaktionsflüssigkeit zu verschiedenen Zeiten, der ja der gebildeten Menge Äthylschwefelsäure proportional ist, messend verfolgen.

Nur ist zu bemerken, daß infolge der Schwerlöslichkeit von Diäthylsulfat sowie von Dimethylsulfat in Wasser die Reaktion eine solche im heterogenen System ist und man, um gut vergleichbare Resultate zu erhalten, für stets gleichmäßige Durchmischung der Reaktionsflüssigkeit zu sorgen hat.

Da einmal der eine reagierende Stoff im Überschusse vorhanden war, zum zweiten eine Reaktion im heterogenen System vorliegt, so müssen die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Formel, wie sie für monomolekulare Reaktion gilt:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

berechnet werden.

Hier zeigt sich nun ein eigentümliches Verhalten. Es war zu erwarten, daß die Werte von k nicht, wie beobachtet wurde, bis gegen Ende der Reaktion konstant bleiben, sondern allmählich zunehmen würden. Denn es war anzunehmen, daß die während der Reaktion gebildeten H-Ionen, die bei der relativen Stärke der Äthylschwefelsäure[1] sich in reichem Maße bilden müssen, die Abspaltung der ersten Alkylgruppe durch Wasser katalytisch beschleunigen würden.

Die Tatsache, daß die Werte von k bis gegen Ende der Reaktion konstant sind, ließ vermuten, daß bei der behandelten Reaktion unter den gegebenen Umständen Wasserstoff-Ionen eine katalytische Beschleunigung nicht verursachen. Versuche, bei denen statt Wasser 2·0-, 1·0-, 0·4normale Schwefelsäure zur Abspaltung der ersten Alkylgruppe aus Diäthylsulfat und Dimethylsulfat verwendet wurden, ergaben die Richtigkeit dieser Vermutung. Der Säurezusatz wirkt hier nämlich nicht nur nicht reaktionsbeschleunigend, sondern bei den höheren Säurekonzentrationen sogar verzögernd.

---

[1] Ostwald, Zeitschr. für physik. Chemie, *1*, 76, 81.

Digitized by Google

Dieser Umstand, daß H-Ionen bei Esterverseifung nicht als positive Katalysatoren wirken, ist nicht ganz neu. Vor kurzer Zeit erst zeigte Praetorius im Wegscheider'schen Institut, daß die Verseifung des Benzolsulfosäuremethylesters durch H-Ionen nicht beschleunigt wird.[1]

Ob aber die von mir beobachtete katalytische Unwirksamkeit, beziehungsweise Verzögerung auf die spezifische Natur der untersuchten Ester zurückzuführen ist, was bei der analogen Konstitution des von Praetorius untersuchten Esters mit den von mir angewandten Estern nicht überraschen könnte oder aber hier eine Eigentümlichkeit des heterogenen Systems ist, hervorgerufen durch Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit beim Übergange von Wasser zu Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen, kann im Hinblick auf die Schwerlöslichkeit der Ester schwer entschieden werden. Allerdings tritt bei der Verseifung durch Alkali eine bedeutende, der Alkalikonzentration proportionale Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, obgleich auch hier heterogenes System vorliegt und man Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit beim Übergange von Wasser zu Alkali im selben Sinn annehmen muß wie beim Übergange von Wasser zu Schwefelsäure.

Als statt Schwefelsäure Salzsäure verwendet wurde, beobachtete ich eine analoge Nebenreaktion, wie sie von Praetorius bei der Verseifung von Benzolsulfonsäureester durch Salzsäure beobachtet wurde. Es reagiert nämlich Diäthylsulfat mit Salzsäure unter Bildung von Chloräthyl nach der Gleichung

$$SO_4\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + HCl \rightarrow SO_4\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right. + C_2H_5Cl.$$

Wegen der kinetisch messenden Verfolgung dieser Reaktion sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Hervorgehoben sei nur, daß auch hier eine Beschleunigung der oben erwähnten Reaktion der Verseifung von Diäthylsulfat durch Wasser nicht statthat und daß die Geschwindigkeit der Bildung von Chloräthyl merklich größer ist, schon in 2 norm. HCl, als die Verseifung von Diäthylsulfat durch Wasser.

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1 (1905).

Digitized by Google

Einen ganz analogen »Esteraustausch« beobachte ich auch bei Verwendung von HNO_3 als Katalysator. Wie zu erwarten, ist in beiden Fällen die Geschwindigkeit der Bildung der Ester der zugesetzten Säuren deren Konzentration proportional.

Bemerkenswert ist der abnorme Temperaturkoeffizient der Reaktion der Abspaltung der ersten Alkylgruppe aus Dialkylsulfaten. Es beträgt pro 10° rund 4, die Reaktionsgeschwindigkeit vervierfacht sich pro 10°, während in der Regel bei den meisten chemischen Reaktionen Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit pro 10° eintritt.

Ich bin geneigt, diese Abnormität als Eigenheit des heterogenen Systems anzusehen. Denn viele Reaktionen, bei denen Gasabscheidung eintritt, die also gleichfalls heterogenes System repräsentieren, zeigen Temperaturkoeffizienten von über 4 pro 10°.[1]

Es dürfte also die verbreitete Meinung, daß physikalische Vorgänge gegenüber chemischen abnorm kleine Temperaturkoeffizienten aufweisen,[2] nicht immer zutreffend sein, denn in heterogenen Systemen sind ja für die Reaktionsgeschwindigkeit vor allem physikalische Vorgänge maßgebend.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung der verwendeten Dialkylsulfate und Verseifung derselben durch Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Das verwendete Diäthylsulfat wurde nach der Vorschrift von Wetherill[3] dargestellt und durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

Das angewandte Dimethylsulfat wurde von Kahlbaum bezogen und gleichfalls der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

---

1 Goldschmidt H. und Bräuer R., Chem. Ber. *39*, p. 109 bis 112, Balcom, Inaug. Dis., Heidelberg 1905.

2 Siehe Stock und Guttmann, Chem. Ber., *37*, 1959 (1906).

3 Lieb. Ann. der Chemie, *66*, 117, 1848.

Digitized by Google

Von den gereinigten Estern wurde mit einer in Hundertstel-Kubikzentimeter geteilten Pipette, an der noch Tausendstel schätzbar waren, je 0·5 cm^3 abgemessen und in ausgedämpften, 20 cm^3 fassenden Fläschchen mit je 10 cm^3 auf die Versuchstemperatur vorgewärmten Wassers gemischt und in einem Schüttelapparat, wie er in einer früheren Abhandlung eingehend beschrieben worden war,[1] mit konstanter Schüttelgeschwindigkeit geschüttelt. In verschiedenen Zeitintervallen wurden nun die Fläschchen herausgenommen und der Säuretiter ermittelt, der in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung in der zweiten Spalte der im folgenden mitgeteilten Tabellen der Versuchsergebnisse unter x eingetragen ist und im Hinblick auf die geringe Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure unter den angewandten Bedingungen der gebildeten Menge dieser Säure proportional ist. In der dritten Spalte der Tabellen sind die zur Zeit t (erste Spalte der Tabellen) nicht umgesetzten Mengen Diäthylsulfat gleichfalls in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung eingetragen. Diese Werte $a-x$ sind aus der Differenz der umgesetzten Menge x und dem Wert a, das ist die zur Zeit $t = \infty$ gebildete Menge Äthylschwefelsäure, gebildet. Die letzte Spalte der Tabellen gibt die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit, berechnet nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

Siehe die Tabellen 1, 2, 3, 4.

Man sieht, die Werte von k sind in Berücksichtigung der bei Untersuchungen im heterogenen System unvermeidlichen Fehler, die vielleicht durch Unregelmäßigkeit des Schüttelns verursacht werden, bis gegen Ende der Reaktion eine gute. Es ist also nicht anzunehmen, daß die durch die Bildung von Äthylschwefelsäure vorhandenen H-Ionen die Reaktion merklich beeinflussen. Bemerkenswert ist auch der abnorm hohe Temperaturkoeffizient, der 3·5 bei Verseifung von Dimethylsulfat, der von Diäthylsulfat 4·2 pro 10° beträgt.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 315 (1905).

Digitized by Google

Tabelle 1.

Verseifung von Dimethylsulfat mit Wasser bei 33·5°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
25	19·4	33·6	0·0079
34	25·3	27·7	0·0083
42	29·7	23·3	0·0084
65	37·0	16·0	0·0080
80	40·8	12·2	0·0080
90	43·3	9·7	0·0082
20·5	16·2	36·8	0·0077
14·0	11·5	41·5	0·0076
8·5	7·7	45·3	0·0080
5·0	4·6	48·4	0·0079
∞	53·0	0·0	

Tabelle 2.

Verseifung von Diäthylsulfat mit Wasser bei 24·0°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
93	20·4	32·6	0·0023
109	23·8	29·2	0·0024
140	28·6	24·7	0·0024
77	17·2	35·8	0·0022
55	13·0	40·0	0·0022
45	10·6	42·4	0·0022
31	7·6	45·4	0·0022
16	4·6	48·4	0·0025
155	31·6	21·4	0·0025
190	35·4	17·6	0·0025
200	36·6	16·4	0·0025
∞	58·0	0·0	

Digitized by Google

Tabelle 3.

Verseifung von Diäthylsulfat bei 34°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
195	20·6	17·4	0·0017
56	6·8	31·2	0·0015
147	16·55	21·35	0·0017
119	14·1	24·7	0·0016
87	10·3	27·7	0·0016
30	3·8	34·2	0·0015
50	5·9	32·1	0·0015
89	9·4	28·6	0·0014
144	13·7	24·3	0·0014
∞	38·0	0·0	Mittel 0·00155

Tabelle 4.

Verseifung von Diäthylsulfat mit Wasser bei 44°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
40	16·6	21·4	0·0062
95	29·6	8·4	0·0069
69	24·5	13·5	0·0065
20	10·2	27·8	0·0068
50	20·2	17·8	0·0066
∞	38·0	0·0	

Digitized by Google

II. Verseifung von Dialkylsulfaten durch Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen.

Um die vermutete Unwirksamkeit von H-Ionen bei den behandelten Reaktionen festzustellen, unternahm ich die Verseifung statt mit Wasser mit Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen (2·0-, 1·0- und 0·4normal).

Die Versuchsbedingungen waren die ganz gleichen wie bei der früher beschriebenen Verseifung durch Wasser, nur wurden statt 10 cm^3 Wasser 10 cm^3 auf die Versuchstemperatur vorgewärmter Schwefelsäure verwendet. In einzelnen Zeitintervallen wurden die einzelnen Fläschchen aus dem Schüttelapparat herausgenommen und die Reaktionsflüssigkeit in eine Lauge einfließen gelassen, die genau den 10 cm^3 der zugegebenen Säure äquivalent war. Dann wurde der restliche Säuretiter mit 0·1norm. Alkali bestimmt. Dieser entspricht dann wieder direkt der gebildeten Menge Äthylschwefelsäure in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung.

Die so in einzelnen Zeitintervallen erhaltenen Werte sind dann in den folgenden Tabellen 5, 6, 7, 8, 9 in gleicher Weise eingetragen, wie bei der Wasserverseifung dargelegt wurde.

Tabelle 5.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 2norm. H_2SO_4 bei 44°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
34	11·0	27·0	0·0044
78·5	20·5	17·5	0·0043
96·5	24·5	13·5	0·0047
22·0	7·2	30·8	0·0042
63·0	18·3	19·7	0·0045
15·5	5·8	32·2	0·0046

Digitized by Google

Tabelle 6.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 1 norm. H_2SO_4 bei 44°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
90	23·4	14·6	0·0046
60	18·0	20·0	0·0047
47	15·4	22·6	0·0048
19	6·8	31·2	0·0045
15	5·6	32·4	0·0046

Tabelle 7.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 0·4 norm. H_2SO_4 bei 44°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
44	18·5	19·5	0·0065
45	29·8	8·2	0·0070
25	11·7	26·3	0·0065
60	23·4	14·6	0·0070
12	6·2	31·8	0·0065
∞	38·0	0·0	

Tabelle 8.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 1·0 norm. H_2SO_4 bei 36°.

t in Minuten	x	$a-x$	k_{36} durch Säure	k'_{36} durch Wasser
72	9·1	28·4	0·0016	
113	12·4	25·6	0·0015	0·0021
141	14·6	23·4	0·0015	
197	20·2	17·8	0·0016	
∞	38·0	0·0		

Digitized by Google

Tabelle 9.

Verseifung von Dimethylsulfat mit 1 norm. H_2SO_4 bei 24·0°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
126	24·5	28·5	0·0021
101	20·0	33·0	0·0020
80	15·5	37·5	0·0019
60	12·5	40·5	0·0020
44	9·8	43·2	0·0020
29	7·1	45·9	0·0021
18	4·4	48·6	0·0021
131	25·1	27·9	0·0021
177	30·6	22·4	0·0021
197	32·7	20·3	0·0021
∞	53·0	0·0	

Man sieht aus den Tabellen, daß Schwefelsäure in Konzentration von 0·4normal die Reaktionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt, in höheren Konzentrationen, 1·0- und 2·0normal, eine merkliche Verzögerung der Verseifungsgeschwindigkeit bewirkt.

III. Verseifung von Diäthylsulfat durch Alkali.

In ganz analoger Weise wie die Verseifung durch Wasser und Schwefelsäure wurde auch die mit Alkali vorgenommen. Je 0·5 cm^3 des Esters wurden mit 10 cm^3 des Alkalis von bestimmter Konzentration, das auf die Versuchstemperatur vorgewärmt war, vermischt, eine Zeit *t* lang geschüttelt und dann die Reaktionsflüssigkeit in Säure einfließen gelassen, die den 10 cm^3 angewandten Alkalis genau äquivalent war, und dann der restliche Säuretiter, der der gebildeten Menge Äthylschwefelsäure entsprach, mit 0·1 norm. Alkali bestimmt. So haben die Werte in den einzelnen Tabellen 10 und 11 die gleiche Bedeutung wie in den früher mitgeteilten Tabellen.

Digitized by Google

Tabelle 10.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 0·4norm. NaOH bei 34°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
123	28·8	10·8	0·0044
40	12·7	25·3	0·0044
59	17·5	20·5	0·0045
97	24·6	13·4	0·0047
80	21·2	16·8	0·0044
30	10·4	27·6	0·0046
47	14·5	23·5	0·0044
∞	38·0	0·0	

Tabelle 11.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 1·0norm. NaOH bei 34°.

t in Minuten	x	$a-x$	k
12	9·1	28·9	0·0099
27	16·8	21·2	0·0094
45	24·6	13·4	0·0098
20	12·8	25·2	0·0090
∞	38·0	0·0	

Wie man sieht, ist die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung bedeutend größer als die der wässerigen Verseifung durch Wasser allein, und zwar ziemlich gut proportional der Alkalikonzentration.

Digitized by Google

IV. Verseifung von Diäthylsulfat durch Salzsäure von verschiedener Konzentration.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der Verseifung durch Schwefelsäure. Es wurden wieder je 0·5 *cm*³ Diäthylsulfat mit je 10 *cm*³ auf die Versuchstemperatur vorgewärmte Salzsäure in Konzentrationen von 2·0-, 1·0- und 0·4normal in einzelnen Fläschchen zusammengebracht und im Schüttelapparat geschüttelt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit wieder in Lauge einfließen gelassen, die gerade den 10 *cm*³ zugesetzter Salzsäure äquivalent war und der Säureüberschuß mit 0·1 norm. Alkali titriert, der nun wieder der gebildeten Äthylschwefelsäure proportional sein sollte und in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung in der zweiten Spalte der folgenden Tabelle 12 eingetragen ist.

Es stellte sich nun heraus, daß hier als Endtiter der Reaktion nicht der bei Verseifung durch Schwefelsäure, Wasser und Alkali 0·5 *cm*³ Diäthylsulfat entsprechende Wert von 38 *cm*³ 0·1 norm. Lösung ermittelt wurde, sondern mit zunehmender Konzentration der Salzsäure immer kleiner werdende Werte als Endtiter der Reaktion gefunden wurden.

In der folgenden Tabelle 12 sind die Endtiter in ihrer Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration ersichtlich. In der ersten Spalte sind die Salzsäurekonzentrationen in Normalitäten, in der zweiten Spalte die Endtiter verzeichnet.

Dieser Umstand läßt sich auf die Tatsache zurückführen, daß neben der Verseifung durch Wasser nach

$$SO_4\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + H_2O = HO.C_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\rangle SO_4 \qquad (1)$$

Salzsäure gleichfalls mit Diäthylsulfat, und zwar unter Bildung von Chloräthyl nach

$$SO_4\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. + HCl = Cl\,C_2H_5 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\rangle SO_4 \qquad (2)$$

reagiert. Das entstandene Chloräthyl machte sich durch Geruch und hohen Druck in den Fläschchen bemerkbar und konnte als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 12·5° isoliert werden.

Digitized by Google

Tabelle 12.

Bildung von Chloräthyl aus Diäthylsulfat durch HCl in verschiedenen Konzentrationen bei $t = 34°$.

Normalität von HCl n	Gebildete Äthylschwefelsäure in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung x	Menge Chloräthyl in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung $a-x$ $a = 38·0°$	Menge AgCl in Gramm	Daraus berechnete Menge Chloräthyl in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung	Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure k	Bildungsgeschwindigkeit von Chloräthyl k_x
2·0	17·2	20·8	0·293	20·5	0·0015	0·00181
1·5	20·6	17·4	—	—		0·00127
1·0	25·0	13·0	0·183	12·8		0·00078
0·6	30·5	7·5	—	—		0·00037
0·4	32·0	5·1	0·070	4·9		0·00023
0·2	35·6	2·4	—	—		0·00010

Digitized by Google

0·573 *g* Substanz gaben 1·265 *g* AgCl = 0·314 *g* Cl.

In 100 Teilen:

Gefunden	Berechnet für $Cl.C_2H_5$
54·8	55·0

Äthylschwefelsäure wird bei der Verseifung von Diäthylsulfat durch HCl durch zwei verschiedene Reaktionen gebildet, nach Gleichung (1) und nach Gleichung (2). Eine einfache Überlegung lehrt jedoch, daß die durch Titration mit 0·1 norm. Alkali nach Abstumpfung der ursprünglich zugegebenen Salzsäure durch die genau äquivalente Menge Alkali, wie es der Versuchsanordnung entsprach, lediglich der nach Gleichung (1), also der Verseifung durch Wasser gebildeten Menge Äthylschwefelsäure entsprechen. Denn für jedes Mol Äthylschwefelsäure, die durch die Reaktion mit HCl, also nach Gleichung (2), gebildet wird, wird die äquivalente Menge HCl infolge der Bildung von Chloräthyl entzogen, so daß, falls nur die Reaktion mit Salzsäure, also lediglich Gleichung (2), von statten ginge, überhaupt keine Änderung des Säuretiters wahrnehmbar wäre. Es ist also die Zunahme des Säuretiters einzig und allein durch die Verseifung mit Wasser, also die Reaktion nach Gleichung (2), bedingt.

Die in den folgenden Tabellen 13, 14, 15, 16, 17 in der zweiten Spalte mitgeteilten Werte x sind die in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung ausgedrückten Mengen Äthylschwefelsäure, wie sie durch Verseifung von Diäthylsulfat durch Wasser entstehen. Man sieht, daß auch hier die H-Ionen nicht katalytisch beschleunigend wirken, wenn auch eine katalytische Verzögerung nicht zu beobachten ist. Will man einen Einblick in die Geschwindigkeit der Chloräthylbildung, der Gleichung (2), gewinnen, so kann man sich folgender Überlegung bedienen.

38 cm^3 0·1 norm. Äthylschwefelsäure können aus 0·5 cm^3 Diäthylsulfat gewonnen werden. Die durch Verseifung mit Wasser gebildete Menge Äthylschwefelsäure kann nach früher Dargelegtem durch Zunahme des Säuretiters der Reaktionsflüssigkeit bestimmt werden.

Digitized by Google

Tabelle 13.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 2·0norm. HCl bei 44°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
31	6·5	11·6	0·0062
12	3·0	15·1	0·0066
46	9·4	8·7	0·0069
79	12·7	5·4	0·0067
110	15·0	3·1	0·0070
∞	18·1	0·0	

Tabelle 14.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 1·0norm. HCl bei 44°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
15	5·2	18·8	0·0071
30	8·8	15·2	0·0067
48	12·6	11·4	0·0067
75	16·6	7·4	0·0068
∞	24·0	0·0	

Tabelle 15.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 1·0norm. HCl bei 36°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
137	12·1	12·9	0·0021
195	15·9	9·1	0·0023
400	22·4	2·6	0·0025
320	20·9	4·1	0·0025
263	19·7	5·3	0·0026
153	13·8	11·2	0·0023
88	8·8	16·2	0·0021
57	6·8	18·2	0·0024
27	3·4	21·6	0·0024
∞	25·0	0·0	

Digitized by Google

Tabelle 16.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 1·0norm. HCl bei 34°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
56	4·1	20·9	0·0014
87	6·3	18·7	0·0014
149	9·7	15·3	0·0014
∞	25·0	0·0	

Tabelle 17.

Verseifung von Diäthylsulfat mit 0·4norm. HCl bei 35°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
60	7·1	25·8	0·0018
92	10·4	22·5	0·0018
118	12·8	20·1	0·0018
150	15·6	17·3	0·0019
184	18·1	14·8	0·0019
28	3·8	29·1	0·0019
∞	32·9	0·0	

Wäre z. B. bei irgend einer Salzsäurekonzentration bei der Konkurrenz von HCl und H_2O um das vorhandene Diäthylsulfat die Geschwindigkeit der beiden Vorgänge gleich groß, so würden $^{38}/_2 = 19$ *cm*³ Äthylschwefelsäure durch die Reaktion mit Wasser gebildet werden und 38—19 = 19 *cm*³ durch die Reaktion mit Salzsäure. Diese 19 *cm*³ würden natürlich auch

Digitized by Google

der gebildeten Menge Chloräthyl entsprechen. Ganz allgemein: Ist x die Anzahl Kubikzentimeter durch Wasser gebildeter Äthylschwefelsäure, so sind $(38-x)$ cm^3 die Anzahl Kubikzentimeter 0·1norm. Äthylschwefelsäure, die durch die Reaktion mit Salzsäure entstanden sind und zugleich die Menge gebildeten Chloräthyls in Kubikzentimeter 0·1norm. Lösung. Ist nun k die Verseifungsgeschwindigkeit von Diäthylsulfat bei der bestimmten Versuchstemperatur, wie sie experimentell ermittelt werden kann, k_x die zu bestimmende Bildungsgeschwindigkeit von Chloräthyl, so sind dieselben proportional der Anzahl Kubikzentimeter 0·1norm. Lösung Äthylschwefelsäure, wie sie durch Wasserverseifung gebildet wird und durch Zunahme des Säuretiters der Reaktionsflüssigkeit ermittelt werden kann und dem Wert $(38-x)$ cm^3, der die Menge des gebildeten Chloräthyls darstellt. Es ist also

$$k : k_x = x : 38-x,$$

$$k_x = \frac{k(38-x)}{x}. \quad (3)$$

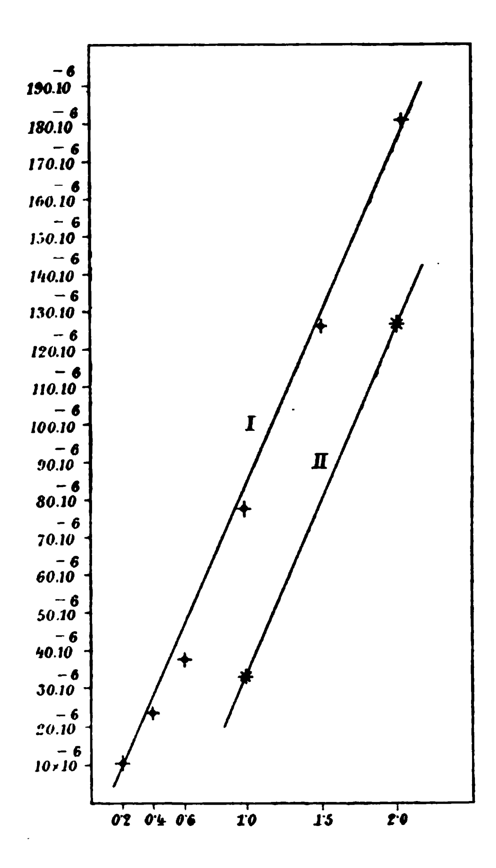
Um darzutun, daß in der Tat $(38-x)$ cm^3 der Menge gebildeten Chloräthyls entsprach, wurde bei einzelnen Versuchen das gebildete Chloräthyl besonders bestimmt.

Es wurde durch die in den Fläschchen befindliche Reaktionsflüssigkeit, nachdem alles Diäthylsulfat reagiert hatte, Luft durchgesaugt. Diese Luft strich durch ein kleines, mit Kalkstücken gefülltes U-Röhrchen, um eventuell mitgerissene Salzsäure zurückzuhalten und wurde dann über rotglühenden, chlorfreien Kalk geleitet, wobei das mitgeführte Chloräthyl zerlegt wurde. Aus der gefundenen Chlormenge läßt sich dann die Menge Chloräthyl ermitteln. Die so gefundenen Werte, die in Tabelle 12, in der vierten Spalte eingetragen sind, stimmen mit den Differenzwerten $a-x$ gut überein. In der fünften Spalte der Tabelle 12 ist der Wert der Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure durch Wasser als k, als Mittelwert der verschiedenen Bestimmungen mit 0·0015 eingetragen. In der letzten Spalte dieser Tabelle sind die Werte der Bildungsgeschwindigkeit von Chloräthyl, wie sie sich nach Gleichung (3) berechnen, als k_x eingetragen.

Digitized by Google

Wie die Theorie es verlangt, ist die Bildungsgeschwindigkeit nahezu gerade proportional der Konzentration der angewandten Salzsäure, wie beistehende graphische Darstellung es deutlich zeigt.

Bemerkenswert ist, daß, wie sich extrapolatorisch schätzen läßt, schon in einer 1·75norm. HCl die Bildung von Chlor-



äthyl und die Zersetzung von Diäthylsulfat mit Wasser von gleicher Geschwindigkeit sind.

Ganz analog sind die Verhältnisse bei Salpetersäure. Die Versuchsanordnung war die gleiche. Auch in diesem Fall ist der Endtiter kleiner als 38 cm^3 0·1norm. Lösung. Er nimmt mit steigender Konzentration der angewandten Säure ab, was sich in analoger Weise wie diese Abweichungen bei Salzsäure

Digitized by Google

durch Chloräthylbildung aus Diäthylsulfat und Salzsäure, durch Bildung von Äthylnitrat aus Diäthylsulfat und Salpetersäure erklären lassen dürfte.

Folgende Tabelle 18 gibt die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 18.

Bildung von Äthylnitrat aus Diäthylsulfat durch HNO_3 in verschiedenen Konzentrationen bei $t = 35\cdot0°$.

Normalität von HNO_3 n	Gebildete Äthylschwefelsäure in Kubikzentimeter 0·1norm. Lösung x	Menge Äthylnitrat in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung $a-x$ $a = 38\cdot0$	Bildungsgeschwindigkeit von Äthylschwefelsäure k	Bildungsgeschwindigkeit von Äthylnitrat k_x
2·0	25·5	13·5	0·0024	0·00127
1·0	33·5	4·5		0·00033

Die erste Spalte bedeutet die Normalität der Salpetersäure. In der zweiten ist die Menge der durch Verseifung durch Wasser gebildeten Äthylschwefelsäure in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung, wie sie durch Zunahme des Säuretiters der Reaktionsflüssigkeit ermittelt wurde, verzeichnet. Die dritte Spalte gibt die Menge von gebildetem Äthylnitrat in Kubikzentimeter 0·1 norm. Lösung wieder, erhalten aus der Differenz von $a = 38\, cm^3$, der maximal möglich bildbaren Menge Äthylschwefelsäure und den Werten x der zweiten Spalte. In der vierten Spalte ist der Wert der Verseifungsgeschwindigkeit von Diäthylsulfat durch HNO_3 als Mittelwert aus den im folgenden mitgeteilten Versuchsergebnissen (Tabelle 19 und 20) verzeichnet. Die Werte der letzten Spalte k sind die nach früher erwähnter Gleichung (3) berechneten Werte der Bildungsgeschwindigkeit von Äthylnitrat.

Man sieht aus der Figur (Linie II), daß auch hier die analoge Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Bildungsgeschwindigkeit von Äthylnitrat statthat wie bei Chloräthyl-

Digitized by Google

bildung. Nur ist in der Konkurrenz um Diäthylsulfat die Salpetersäure schwächer als die Salzsäure, da selbst in 2norm. HNO_3 noch immer die Wasserzersetzung des Diäthylsulfats mit größerer Geschwindigkeit von statten geht.

Wie schon früher erwähnt, kann die Verseifung von Diäthylsulfat durch Salpetersäure durch Bestimmung der Zunahme des Säuretiters messend verfolgt werden.

Folgende Tabellen geben die Versuchsergebnisse wieder.

Tabelle 19.

Verseifung von Diäthylsulfat durch 1·0norm. HNO_3 bei 35°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
61	8·5	25·0	0·0021
109	13·1	20·4	0·0019
157	17·6	15·9	0·0021
250	23·4	10·1	0·0021
370	27·9	5·6	0·0021
∞	33·5	0·0	

Tabelle 20.

Verseifung von Diäthylsulfat durch 2·0norm. HNO_3 bei 35°.

t in Minuten	*x*	*a—x*	*k*
64	7·7	17·3	0·0026
117·5	11·8	13·2	0·0024
164	16·3	8·7	0·0028
233	18·7	6·3	0·0027
∞	25·0		

Wie man sieht, ist hier eine geringe Beschleunigung der Reaktion wahrzunehmen, gegenüber der Verseifung durch reines Wasser, proportional der Säurekonzentration. Doch spielt möglicherweise die sekundäre Natur des Anions hier mit, da bei beiden anderen untersuchten Säuren, der Salzsäure und der Schwefelsäure, eine solche Beschleunigung nicht zu konstatieren war.

Digitized by Google

Über sterische Behinderungen bei alkylsubstituierten Cinchoninsäuren

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1906.)

Die von V. Meyer zuerst in ihrem Wesen erkannten Gesetze der sterischen Behinderungen chemischer Reaktionen sind, worauf bereits hingewiesen wurde,[1] namentlich in der Richtung noch nicht genügend präzisiert, als die Reziprozität der Behinderung fast niemals[2] gebührend berücksichtigt wird.

Aber noch in einem weiteren Punkte dürften speziell die »Esterregeln« revisionsbedürftig sein; weder V. Meyer noch die anderen Forscher, welche sich mit diesem Problem beschäftigt haben, machen bei der Wahl ihrer Versuchssubstanzen zwischen Methyl- und Äthylestern einen Unterschied; noch höhere Homologe sind nur sehr selten[3] eingehender auf ihre Bildungs- und Verseifungsmöglichkeit untersucht worden.

Äthyl- und Methylester — sowie auch Äther — können sich aber, wie ich an vielen Beispielen zu zeigen Gelegenheit

---

1 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1303 (1905).

2 Als Erster hat, was leider in der in Anmerkung 1 angeführten Mitteilung nicht angegeben wurde, J. Herzig, Berl. Ber., *27*, 2119 (1894), für die Gruppen Carboxyl-Hydroxyl gegenseitige Reaktionsbehinderung bei der Ätherifikation beobachtet.

3 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *16*, 117 (1895).

Digitized by Google

hatte,[1] in Bezug auf Stabilität ganz außerordentlich unterscheiden, so daß a priori der Fall gedacht werden kann, daß dieses Moment den Einfluß der sterischen Verhältnisse überkompensieren kann.

Es würde dann etwa ein sterisch behinderter Methylester leichter entstehen oder dissoziieren können als der ihm sonst analog gebaute, nicht sterisch behinderte Äthylester.

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen über die Verseifung verschiedener substituierter Cinchoninsäureester bilden den Anfang einer größer angelegten Versuchsreihe, welche sich mit dem vorliegenden Problem beschäftigt; sie zeigen, daß die oben ausgesprochene Vermutung begründet ist.

Schlüsse, welche man hieraus für die Erklärung des Wesens der sterischen Behinderung überhaupt ziehen könnte, zu machen, möchte ich für den Zeitpunkt verschieben, in dem ein vielseitigeres Material zur Verfügung stehen wird.

α-Oxy-β-Methyl- und α-Oxy-β-Äthylcinchoninsäure und die angebliche Isomerie ihrer Ester.

Zu den nachfolgenden Verseifungsversuchen wurden unter anderen die Ester der beiden Säuren:

COOH —CH_3 —OH N und COOH —C_2H_5 —OH N

benötigt.

Erstere Säure und ihren Methylester habe ich bereits beschrieben.[2] Später wurde ich durch eine Publikation von Hübner[3] auf die Dissertationen von Georg Ornstein: »Dar-

[1] Hans Meyer, Berl. Ber., *39*, 198 (1906); Monatshefte für Chemie, *27*, 31 (1906).

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 1322 (1905).

[3] Berl. Ber., *39*, 982 (1906).

Digitized by Google

stellung und Verhalten der β-Methyl- und α-Oxy-β-Methylcinchoninsäure« (Berlin 1904) und von Botho Mulert: »Über den Einfluß der Substituenten auf Bildung und Zersetzung von Derivaten alkylierter Cinchoninsäuren und über die Isomerie des α-Oxy-β-Äthylcinchoninsäureesters« (Berlin 1906) aufmerksam.

Beide Arbeiten enthalten, wie schon bei flüchtiger Durchsicht zu erkennen war, eine Reihe unrichtiger oder ungenauer Angaben, dazu zum Teile so überraschende Beobachtungen, daß ihre Nachprüfung unvermeidlich war. Von der Mulert'schen Dissertation ist seither in den »Berliner Berichten« ein Auszug erschienen,[1] in welchem die ärgsten Fehler stillschweigend korrigiert erscheinen.

Im Nachstehenden seien die wichtigsten Irrtümer der beiden Autoren richtiggestellt.

β-Methylcinchoninsäuremethylester.[2]

Diese Substanz habe ich aus dem Säurechlorid mittels Methylalkohol sowie aus der freien Säure mittels Diazomethan erhalten und als in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 77° kristallisierenden Körper beschrieben.[3]

Ornstein erhitzte das Silbersalz der Säure mit der berechneten Menge Jodmethyl und überschüssigem Methylalkohol 5 Stunden lang auf 150°. Er erhielt so ein bräunliches, äußerst lockeres Pulver, das nach mehrmaligem Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther weiß wird. Die Substanz ist in Äther und Benzol unlöslich. Für einen Ester dieser Reihe ein sehr sonderbares Verhalten.

Wie schon aus der Darstellungsweise klar wird, hat Ornstein keinen Ester, sondern durch freie Säure verunreinigtes Betaïn vor sich gehabt.[4] Diesen »Ester« versucht er, natürlich vergeblich, in Amid überzuführen.

---

[1] Berl. Ber., *39*, 1901 (1906).

[2] Ornstein, Dissert., p. 42.

[3] Monatshefte für Chemie, *27*, 37 (1906).

[4] Dies konstatiert auch Mulert, Dissert., p. 9, Anmerkung 9.

Digitized by Google

Letzteres, welches ich a. a. O. auch schon beschrieben habe, erhielt Ornstein nach meiner Methode mittels Thionylchlorid, behauptet aber, daß zur Darstellung des Säurechlorids, falls die Säure nicht sehr fein verteilt und bei 105° getrocknet war, fünfstündiges Erhitzen im Rohre auf 100° notwendig sei.

Wie aus meiner Mitteilung zu ersehen, reagiert die Säure schon bei 80° sehr leicht mit Thionylchlorid.

α-Oxy-β-Methylcinchoninsäuremethylester.

Während die β-Methylcinchoninsäure in Form ihres Silbersalzes mit Jodmethyl behandelt das Betaïn liefert, welches Ornstein für den Ester ansah, bekam er bei gleicher Behandlung aus der α-substituierten Säure natürlich den (sehr verunreinigten) Ester, den er hier umgekehrt für das Betaïn hielt!

Der α-Oxy-β-Methylcinchoninsäureester, den ich sowohl mittels Thionylchlorid als auch mittels Diazomethan dargestellt und als bei 174 bis 175° schmelzenden Körper beschrieben habe,[1] soll nach Ornstein »bei 262 bis 263°, nachdem er schon bei zirka 150° zusammengesintert war«, schmelzen.

Ornstein mußte bei seiner unzweckmäßigen Darstellungsweise (4·5 *g* Silbersalz, 2·15 *g* Jodmethyl und überschüssiger Methylalkohol werden 5 Stunden auf 150° erhitzt) natürlich neben dem Ester reichliche Mengen freier Säure erhalten, deren Schmelzpunkt (311°) durch den Estergehalt herabgedrückt und unscharf wurde.

Verwendet man, wie ich es bei Wiederholung dieses Versuches gemacht habe, überschüssiges Jodmethyl und vermeidet den Zusatz des schädlichen[2] Alkohols und die unnütz hohe Temperatur, so erhält man sofort in fast quantitativer Ausbeute den reinen Ester vom richtigen Schmelzpunkte.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *26*, 1323 (1905). Seither habe ich für ein sorgfältig gereinigtes Produkt den Schmelzpunkt etwas höher, bei 177 bis 178° gefunden.

[2] Siehe Hans Meyer, Anal. u. Konstit. Best. organ. Verbindungen, Berlin, Jul. Springer, 1903, p. 386.

Digitized by Google

Chlorid der α-Chlor-β-Methylcinchoninsäure.

COCl
CH3
Cl
N

Ornstein ließ zur Darstellung des α-Oxy-β-Methylcinchoninsäurechlorids die Säure 5 Stunden lang im Einschmelzrohre bei 100° mit Thionylchlorid reagieren und erhielt dabei Ersatz des α-Hydroxyls durch Chlor. Da ich (a. a. O.) beim Kochen der Säure mit Thionylchlorid im offenen Gefäße ausschließlich das Oxysäurechlorid erhalten hatte, wiederholte ich den Versuch Ornstein's und fand sein Resultat bestätigt, als ich freie Säure mit Thionylchlorid einschloß. Wurde dagegen fertiges Oxysäurechlorid mit ganz reinem (salzsäurefreiem) $SOCl_2$ erhitzt, so trat keine Reaktion ein.

Somit ist die Substitution des Hydroxyls durch die bei der Reaktion entstehende Salzsäure bedingt, was auch dadurch bestätigt wurde, daß sich — freilich in sehr geringer Ausbeute — Chlormethylcinchoninsäurechlorid bildete, als das Oxysäurechlorid mit trockenem chlorwasserstoffhaltigem Benzol erhitzt wurde.

Sehr leicht kann — ohne das lästige Erhitzen unter Druck — das Chlormethylcinchoninsäurechlorid mittels Phosphorpentachlorid erhalten werden.

Durch vorsichtige Behandlung mit Alkohol erhielt Ornstein[1] aus diesem Chlorid den α-Chlor-β-Methylcinchoninsäuremethylester. Wird dieser Körper mit überschüssigem Methylalkohol 2 Stunden auf 100° erhitzt, so geht er angeblich in α-Methoxy-β-Methylcinchoninsäureester über.

Diese Angabe ist unrichtig. Es wird vielmehr, indem das Chlor wieder in Hydroxyl resubstituiert wird, α-Oxy-β-Methylcinchoninsäureester von Schmelzpunkt 177 bis 178° gebildet. Ornstein's für den Methylätherester stimmende Analysenresultate können daran nichts ändern.

---

[1] Dissert., p. 57.

Digitized by Google

Aus diesem Ester versucht nun Ornstein, natürlich vergeblich, durch Verseifen zur freien Methoxysäure zu gelangen.

Letztere darzustellen wird auch noch ein sonderbarer Versuch mitgeteilt: »0·5 *g* α-Chlor-β-Methylcinchoninsäure wurden in Methylalkohol gelöst, abgekühlt, die berechneten Mengen von Natriummethylat und Jodmethyl(!!) zugesetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.« Ornstein erhielt dabei nur α-Oxy-β-Methylcinchoninsäure.

Endlich wurde der vermeintliche Methoxysäureester mit Wasser auf 180° erhitzt und so ein bei 297° schmelzender Körper erhalten, den Ornstein auf Grund einer Elementaranalyse für den Oxysäureester hält. In Wirklichkeit erhielt er, wie leicht bei der Wiederholung des Versuches zu ersehen war, nur verunreinigte freie Oxysäure. Wird der Versuch statt im Glasrohre, das dabei stark angegriffen wird (Alkaliabgabe!), im Autoklaven im Porzellanbecher vorgenommen, so bleibt übrigens der Ester auch bei achtstündigem Erhitzen fast unverändert.

Die Mulert'sche Dissertation enthält in ihrem experimentellen Teile zuerst Mitteilungen über Cinchoninsäuremethylester und Amid. Mulert zitiert zwar genau die Stelle,[1] an der ich diese Substanzen besprochen habe: hätte er aber meine Arbeit auch wirklich gelesen, so hätte er nicht »durch besondere Versuche nachweisen« müssen, daß Cinchoninsäureamid schon bei gewöhnlicher Temperatur mittels wässerigen Ammoniaks aus dem Methylester entsteht.

Auf der nächsten Seite seiner Arbeit[2] wird der Methylester der α-Oxycinchoninsäure besprochen, dessen Darstellung sich ebenfalls bereits in einer meiner Arbeiten[3] findet.

Zur Darstellung der α-Oxy-β-Äthylcinchoninsäure[4] nach der Camps'schen Methode sei ergänzend bemerkt, daß das Butyrylisatin in langen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 136° kristallisiert und in den Alkoholen schwer löslich ist. Die

---

[1] Monatshefte für Chemie, *22*, 115 (1901).

[2] Dissert., p. 39; Berl. Ber., *39*, 1902 (1906).

[3] Monatshefte für Chemie, *26*, 1321 (1905).

[4] Dissert., p. 58; Berl. Ber., *39*, 1906 (1906).

Digitized by Google

daraus durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Säure wird vom mitgebildeten Isatin am besten durch Extraktion (mit Aceton) im Soxhlet'schen Apparate befreit.

α-Oxy-β-Äthylcinchoninsäuremethylester. In der Dissertation sind zwei isomere Ester beschrieben, deren einer, mittels der berechneten Menge Jodmethyl und Methylalkohol aus dem Silbersalz erhalten, unscharf zwischen 265 bis 268° schmelzen soll und durch längeres Stehenlassen oder kurzes Erhitzen mit Salzsäure in den aus dem Chlorid erhältlichen »anderen« Ester vom Schmelzpunkt 160° übergeht. Der erstere Ester ist natürlich nur ein Gemisch von freier Säure und Methylderivat.

Hätten Ornstein und Mulert sich mit den Methoden der Methoxyl- und Methylimidbestimmung vertraut gemacht, statt nichtssagende Stickstoffbestimmungen auszuführen, so hätten sie sich Mühe und Irrtümer erspart.

Nachstehend seien noch einige Ester beschrieben, deren Darstellung für die Verseifungsversuche notwendig war.

Derivate der α-Phenylcinchoninsäure.

COOH

N

Das beim Kochen mit Thionylchlorid entstehende, schön kristallisierende und schwer lösliche Phenylcinchoninsäurechlorid liefert beim kurzen Kochen mit Methylalkohol den bei 58° schmelzenden Methylester. Fast farblose Blättchen, die beim Reiben elektrisch werden. Der Schmelzpunkt dieses Esters ist bemerkenswert niedrig.

0·228 *g* gaben 0·198 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	11·8	11·5

Digitized by Google

Beim Schütteln mit wässerigem Ammoniak geht der Ester rasch in Lösung. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit eingeengt.

Das auskristallisierende Amid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol konstant bei 155°. Derselbe Körper kann auch direkt aus dem Chlorid gewonnen werden. In Wasser ist das Amid sehr schwer löslich.

α-Oxy-β-Methylcinchoninsäureäthylester.

$COOC_2H_5$ —CH_3 OH N

Zur Darstellung dieser Substanz muß das Chlorid längere Zeit mit absolutem Äthylalkohol gekocht werden. Die zuerst erhaltenen schwach rosa gefärbten Kristalle werden in alkoholischer Lösung mit Tierkohle oder, noch besser, in Sodalösung suspendiert, durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade gereinigt. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 167°. In konzentrierten Mineralsäuren leicht löslich, daraus unverändert mit Wasser fällbar.

0·186 *g* gaben 0·267 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	19·5	19·0

α-Oxy-β-Äthylcinchoninsäureäthylester.

$COOC_2H_5$ —C_2H_5 —OH N

Das Chlorid der entsprechenden Säure ist so beständig, daß es fast unzersetzt aus siedendem Alkohol erhalten wird,

Digitized by Google

wenn man seine Lösung rasch wieder erkalten läßt. Schmelzpunkt gegen 190°.

Bei mehrstündigem Kochen dagegen geht es vollständig in den Ester über, der aus alkoholischer Lösung, durch vorsichtigen Wasserzusatz gefällt, lange Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 133 bis 134° bildet.

0·202 *g* gaben 0·279 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C_2H_5O	18·4	18·2

Verseifung substituierter Cinchoninsäureester durch Sodalösung.

Nachdem einige Vorversuche ergeben hatten, daß normale Natriumkarbonatlösung in der Wärme die Zerlegung der meisten Ester dieser Körperklasse bewirkt, wurde zur quantitativen Bestimmung je 1 *g* Ester mit 10 cm^3 Alkohol durchfeuchtet und mit 60 cm^3 normaler Sodalösung in einem Kölbchen eine Stunde lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde rasch abgekühlt und je nach der Natur der Säure entweder der ungelöst gebliebene Ester oder die aus dem Filtrat ausscheidbare verseifte Säure gewogen. Beim Cinchoninsäureester wurde ein mit Steigrohr versehenes Kölbchen benutzt, nach Beendigung der Reaktion wiederholt mit Chloroformlösung ausgeschüttelt und in der wässerigen Lösung die entstandene Säure als Kupfersalz bestimmt, das aus der ganz schwach essigsauren Lösung innerhalb 6 Tagen so gut wie quantitativ ausfiel.

Die erhaltenen Werte haben natürlich keine absolute Genauigkeit, geben aber doch ein gutes Bild der Größenordnung der Verseifungen.

In der folgenden Tabelle sind die Mengen in Prozenten an verseifter Substanz angegeben. Die zweite Kolonne zeigt, wie sich der betreffende Ester beim zweistündigen Erhitzen auf dem Wasserbade mit fünfprozentiger Kalilauge verhält.

Digitized by Google

Formel des Esters		Verseifung durch Soda	Verseifung durch Lauge
I.	$COOCH_3$, N	12%	100%
II.	$COOCH_3$, —CH_3, N	0	0
III.	$COOCH_3$, —OH, N	90	100
IV.	$COOC_2H_5$, —OH, N	60	100
V.	$COOCH_3$, N	0	0
VI.	$COOCH_3$, —CH_3, —OH, N	45	100

Digitized by Google

	Formel des Esters	Verseifung durch Soda	Verseifung durch Lauge
VII.	$COOC_2H_5$, $—CH_3$, $—OH$, N	7	100
VIII.	$COOCH_3$, $—C_2H_5$, $—OH$, N	18	100
IX.	$COOC_2H_5$, $—C_2H_5$, $—OH$, N	0	100

Diskussion der Resultate.

Die Ergebnisse obenstehender Verseifungsversuche sind sehr überraschend und unerwartet.

Vor allem fällt auf, daß eine Reihe von Estern weit leichter verseift wird als die Stammsubstanz selbst. Es sind dies die Ester III, IV, VI und VIII, welche alle durch die in α-Stellung befindliche Hydroxylgruppe charakterisiert sind.

Dieser Befund ist namentlich deshalb so bemerkenswert, weil nach einer Mitteilung von E. Fischer[1] Säureester durch Alkalien schwerer verseifbar werden, wenn sie Substituenten erhalten, die mit dem Verseifungsmittel Salze bilden können. Während z. B. Salicylsäuremethylester nach $3^1/_4$stündigem Stehen mit Kalilauge noch zu 28·8% unverändert ist, wird der Ester der Methylsalicylsäure unter denselben Umständen schon innerhalb einer Stunde vollständig verseift. Von Anis-

[1] Berl. Ber., *31*, 3274 (1898).

Digitized by Google

säuremethylester wurden 33·6% verseift, während unter den gleichen Reaktionsbedingungen *p*-Oxybenzoesäuremethylester nur 2·4% Säure lieferte.

Die Fischer'sche Regel ist indessen nicht unangefochten geblieben. So hat Michael[1] gezeigt, daß die Zunahme der Leichtigkeit der Verseifbarkeit von Dialkyl- zu Monoalkylmalonestern und weiter zu Malonestern mit obigem Satze im Widerspruch steht — für den Fall der Malonamide haben dies übrigens Fischer und Dilthey selbst[2] konstatiert — und in der aliphatischen Reihe haben Findlay und Turner[3] die verseifungsbegünstigende Wirkung der Hydroxyl- und die verzögernde der Alkoxylgruppe ganz allgemein konstatiert. Freilich handelt es sich hier nicht um phenolisches, sondern alkoholisches Hydroxyl von wesentlich verminderter salzbildender Kraft.

Letzteren Umstand kann man auch bis zu einem gewissen Grade für die Chinoloncarbonsäureester ins Treffen führen, da dieselben keine echten Oxysäurederivate sind, sondern die konjugierte Gruppe N⩵C—CH enthalten, in welcher sich die Reaktionsfähigkeiten des Stickstoffs und des Hydroxyls partiell neutralisieren.[4]

Übrigens wirkt die Stickstoffhydroxylgruppe in gleichem Sinne nicht nur auf γ-Carboxalkyl, denn die Ester

—$COOCH_3$ —OH N und —$COOCH_3$ —OH N

werden schon durch kochendes Wasser verseift,[5] während sonst die Ester der β-Reihe sehr stabil sind, der Chinaldincarbonsäureester

---

[1] J. pr., *72*, 537 (1905).

[2] Berl. Ber., *35*, 853 (1902).

[3] Proc., *21*, 127 (1905); Soc., *87*, 747 (1905).

[4] Vergl. Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1303 (1905).

[5] Siehe meine nächste Mitteilung.

Digitized by Google

$-COOC_2H_5$

$-CH_3$

N

z. B. Kochen mit Kalilauge verträgt.

Der Einfluß von Orthosubstitution macht sich aber auch hier sehr deutlich bemerkbar: α-Oxycinchoninsäureester wird von Sodalösung zu 90%, β-Methylcinchoninsäureester gar nicht, α-Oxy-β-Methylcinchoninsäuremethylester zu 45% verseift; in der Äthylreihe sind die entsprechenden Zahlen 60%, 0%, 7%, bei den Methylestern der β-Äthylcinchoninsäurereihe 90%, 0%, 18% und endlich bei deren Äthylestern 60%, 0%, 0%.

Aber man darf nicht glauben, daß ausschließlich die Substitution in β-Stellung das Cinchoninsäureestermolekül stabiler macht: die α-Phenylcinchoninsäure liefert ja einen Methylester, der selbst zweistündiges Erhitzen mit Kalilauge verträgt, was schon deshalb bemerkenswert ist, weil nach Findlay und Turner[1] in anderen Reihen der Eintritt des Phenylrestes ins Molekül sehr bedeutende Vergrößerung der Verseifungsgeschwindigkeit bedingt.

Was nun aber bei der vorliegenden Zusammenstellung am meisten auffallen muß, ist der enorme Einfluß, den der Ersatz von Methyl- durch Äthyl- auf die Stabilität der Carboxalkyle ausübt.

Wir haben bei schematischer Schreibart:

-γ	$COOCH_3$	$COOC_2H_5$	$COOCH_3$	$COOC_2H_5$	$COOCH_3$	$COOC_2H_5$
-β	-H	-H	$-CH_3$	$-CH_3$	C_2H_5	C_2H_5
-α	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH	-OH
N	90 :	60	45 :	7	18 :	0% Verseifung,

d. h.: von den sechs verzeichneten Estern sind zwar vier »sterisch behindert«, aber diese Behinderung ist nur bei den Äthylestern an der erschwerten Verseifbarbeit zu erkennen und auch hier scheint der Cinchoninsäureäthylester noch

[1] A. a. O.

Digitized by Google

stabiler zu sein als einer der beiden sterisch behinderten, denn es wurde gefunden:

	Verseifung durch Soda	Verseifung durch Lauge
X. $COOC_2H_5$ … N	5%	100%

Allerdings sind, wie ich schon weiter oben betont habe, so geringe Zahlendifferenzen (5 und 7%) bei der angewandten Untersuchungsmethode innerhalb der Versuchsfehler gelegen.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE.

CXV. BAND. X. HEFT.

ABTEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Alkylwanderungen in der Pyridinreihe

von

Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Dezember 1906.)

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über Chelidonsäure[1] haben Haitinger und Lieben den ersten Fall einer Umwandlung von Sauerstoff- in Stickstoffäther in der Pyridinreihe beschrieben: das γ-Methoxypyridin wurde beim Erhitzen auf etwa 220° — also über den Siedepunkt — in sein Isomeres verwandelt.

OCH_3 ... N → O ... N CH_3

Kurze Zeit darauf gelang es Knorr,[2] das Methoxylepidin, also einen Vertreter der α-Reihe, bei 280 bis 290° im geschlossenen Gefäße leicht und vollständig in *n*-Methyllepidon umzulagern:

CH_3 ... $—OCH_3$ ... N → CH_3 ... $=O$ ... NCH_3

1 Monatshefte für Chemie, *6*, 279 (1885).

2 Ann., *236*, 107 (1886).

Digitized by Google

Conrad und Limpach[1] haben dann die Isomerisierung von γ-Methoxychinaldin in *n*-Methyl-γ-Chinaldon durch Erhitzen des ersteren auf 315° im Rohre bewerkstelligt.

Endlich konnte ich zeigen,[2] daß Methoxy- und Äthoxykynurin bei 300, respektive 360° in die entsprechenden *n*-Alkylkynurine übergehen.

Dagegen haben v. Pechmann und Baltzer[3] vom α-Pyridon angegeben, daß sich seine Äther »auch bei höheren Temperaturen ebensowenig umlagern wie die entsprechenden Abkömmlinge des Carbostyrils«. Es wird auf diese Arbeit weiter unten noch näher eingegangen werden.

Nicht nur Äther der Pyridone und Chinolone, sondern unter Umständen auch Ester dieser Körperklassen können durch Erhitzen in stickstoffalkylierte Isomere, Betaïne, verwandelt werden.

So hat Kirpal[4] nachgewiesen, daß sowohl Isonikotinsäuremethylester als auch die beiden sauren Cinchomeronsäureester bei 150 bis 160° umgelagert werden, wobei die beiden letzteren dasselbe Produkt, Apophyllensäure, liefern.

In jedem Falle ist hier primär die Bildung des γ-Esters und des entsprechenden Betaïns anzunehmen. Unter Zugrundelegung der Kirpal'schen Formel für die Apophyllensäure wäre demnach das Schema für den Reaktionsverlauf folgendermaßen zu formulieren:

[1] Berl. Ber., *20*, 956 (1887).

[2] Monatshefte für Chemie, *27*, 255 (1906).

[3] Berl. Ber., *24*, 3146 (1891).

[4] Monatshefte für Chemie. *23*, 239 (1902), *24*, 519 (1903). — Kaas, Ebenda, *23*, 681, (1902).

Digitized by Google

COOH — $COOCH_3$ → $COOCH_3$ — COOH → CO — COOH, O, CH_3—N →

β-Ester — γ-Ester — unbekannte Isoapophyllensäure

→ COOH, CO, O, CH_3—N

Apophyllensäure

Versuche, den Nikotinsäure- oder den Pikolinsäureester umzulagern, blieben erfolglos,[1] so daß vorläufig anzunehmen ist, daß nur Ester der γ-Reihe hiezu geeignet sind.

Aber auch hier ist, wie die folgenden Versuche zeigen, die γ-Betaïnbildung auf diesem Wege keine allgemein gültige Reaktion: bei keinem einzigen der von mir untersuchten Ester konnte Isomerisation bewerkstelligt werden. Es ist hier zweifellos, wie auch sonst so oft, der Einfluß weiterer Substituenten von ausschlaggebender Bedeutung für das Verhalten der Substanzen.

Soweit unsere Kenntnisse reichen, können also die Äther der α- und γ-Reihe zumeist und die Ester der γ-Reihe unter günstigen Umständen in *n*-alkylierte Derivate verwandelt werden.

Es mußte daher sehr interessant erscheinen, nach dieser Richtung Substanzen zu untersuchen, welche sowohl Hydroxyl- als auch Carboxylträger sind, also den Klassen:

$$\begin{cases} COOCH_3 \\ OH \\ N \end{cases} \qquad \begin{cases} COOH \\ OCH_3 \\ N \end{cases} \qquad \begin{cases} COOCH_3 \\ OCH_3 \\ N \end{cases}$$

angehören.

Jede dieser Gruppen kann drei Arten von Vertretern haben, die der Ortho-, Meta- und Parareihe angehören; dabei kann

[1] Willstätter, Berl. Ber. *35*, 584, (1902). — Kirpal, Monatshefte für Chemie *24*, 520 (1903).

Digitized by Google

wieder entweder Hydroxyl oder Carboxyl die respektive α-, β- oder γ-Stellung einnehmen: es ist also eine sehr große Zahl von Verbindungen zu untersuchen, die zum Teile vorläufig noch sehr schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Es ist daher im folgenden nur eine Reihe von Substanzen in Betracht gezogen, welche die OH-Gruppe in α-Stellung und das Carboxyl in β, γ oder β′ enthalten:

—COOH —OH N

Ortho I

COOH —OH N

Meta II

—COOH HO— N

Para III

Für den Körper I, respektive dessen Äthylderivat

—COOH —OC_2H_5 N

sind schon kurze Angaben von Friedländer und Göhring[1] vorhanden, welche ich in der Methylreihe bestätigen und ergänzen konnte.

Substanz II, deren Äthyläthersäure Königs[2] dargestellt hat und deren Methyläthersäure vor kurzem von Mulert[3] beschrieben wurde, gab Gelegenheit, den alten Streit über die Konstitution der Claus'schen Cinchoxinsäuren endgültig zu Gunsten der Roser'schen Auffassung zu entscheiden.

Versuche, einen Körper der Form III umzulagern, sind noch nicht gemacht worden. Es hat zwar Reissert[4] die Säure

[1] Berl. Ber., *17,* 460 (1884).
[2] Berl. Ber., *16,* 2155 (1883).
[3] Berl. Ber., *39,* 1902 (1906).
[4] Berl. Ber., *28,* 122 (1895).

Digitized by Google

beschrieben, aber nichts über ihr Verhalten in der Hitze angegeben.

Experimenteller Teil.

I. Versuche, substituierte Ester in Betaïne umzulagern.

Zur Untersuchung gelangten die Methylester der Cinchoninsäure,[1] α-Oxycinchoninsäure,[2] α-Phenylcinchoninsäure,[3] β-Methylcinchoninsäure,[4] α-Oxy-β-Methylcinchoninsäure[2] und α-Methylcinchoninsäure.

Da letztere Substanz noch nicht bekannt ist und wegen an anderer Stelle zu besprechender Eigentümlichkeiten von Bedeutung ist, seien hier einige

Derivate der α-Methylcinchoninsäure

beschrieben.

Methylester

Derselbe ist nur schwierig rein zu erhalten. Am besten wird er mittels Diazomethan dargestellt. Er schmilzt bei 61 bis 62°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. In nicht ganz reinem Zustand ist er leicht veränderlich und färbt sich an der Luft rot. Er ist nicht unzersetzt destillierbar.

---

1 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *22,* 115 (1901).
2 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26,* 1321 (1905).
3 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27,* 27 (1906).
4 Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *27,* 37 (1906).

Digitized by Google

0·241 *g* gaben 0·274 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	15·4	15·0

In wenig Alkohol gelöst und mit wässerigem Ammoniak in der Druckflasche geschüttelt, geht der Ester rasch in Amid über, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 238° bildet. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

In sehr verdünnter Lösung mit Bromlauge behandelt, geht dieses Amid in das schon bekannte[1] γ-Aminochinaldin über. Schmelzpunkt 164°, wie vom Entdecker angegeben. Man kann daraus Chlor- und weiterhin Oxychinaldin erhalten, doch bietet dieses Verfahren keine Vorteile vor dem bequemeren von Conrad und Limpach.[2]

Wie schon erwähnt, gelang es bei keinem dieser Ester, die Umlagerung durchzuführen. Die hiebei anwendbare Temperatur ist durch die Zersetzungstemperatur der Betaïne, welche in allen Fällen unter 250° liegt, begrenzt.

Die Ester wurden bei den Versuchen in eventuell verschlossenen Röhrchen der Reihe nach in Xylol-, Anilin-, Dimethylanilin-, Cumol- und Chinolinbädern erhitzt. Es trat entweder gar keine Reaktion ein oder von teilweiser Verharzung begleitete Rückbildung freier Säure.

Bei diesem Anlasse wurden zu Vergleichszwecken zahlreiche Betaïne der substituierten Cinchoninsäuren dargestellt, über die bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll.

Ebenso negativ wie obige Versuche verliefen diejenigen Kirpal's[3] mit neutralem Cinchomeronsäuremethyl- und Äthylester, welche selbst bei andauerndem Kochen nahezu unverändert bleiben.

---

[1] Marckwald, Ann., *279*, 18 (1894).

[2] Berl. Ber., *20*, 948 (1887).

[3] Privatmitteilung.

Digitized by Google

II. Versuche mit α-Oxychinolin-β-Carbonsäure

—COOH
—OH
N

Für die Darstellung dieser Substanz sind zwei Verfahren angegeben. Nachdem mir die Methode von Friedländer und Göhring[1] wegen der Unbequemlichkeit, größere Mengen von *o*-Aminobenzaldehyd darstellen zu müssen, unbefriedigende Resultate gegeben hatte, versuchte ich das von Stuart[2] angegebene Rezept: Eintragen von Eisenvitriol in eine heiße ammoniakalische Lösung von *o*-Nitrobenzalmalonsäure.

Was zunächst die Darstellung der letzteren Substanz anbelangt,[3] so läßt sie sich weit rascher und bequemer als nach Stuart folgendermaßen ausführen:

50 *g* Malonsäure werden mit 50 *g* Orthonitrobenzaldehyd und 25 *g* Eisessig wenige Minuten lang zum Sieden (135°) erhitzt und dann für 2 Stunden auf das kochende Wasserbad gebracht. Man verdünnt nunmehr mit heißem Wasser, dampft zweimal stark ein, das zweite Mal unter Zusatz von Tierkohle und läßt kristallisieren. Die so erhaltene *o*-Nitrobenzalmalonsäure schmilzt bei 161° und ist fast vollkommen rein und für die weitere Verarbeitung geeignet. Durch Waschen mit Chloroform und abermaliges Umkristallisieren kann der Schmelzpunkt noch um einen Grad, auf 162°, erhöht werden.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Für die Darstellung der Oxychinolincarbonsäure gibt Stuart bloß an: An ammoniacal solution of orthonitrobenzalmalonic acid was added to a hot solution of 10 times its weight of crystallised ferrous sulphate saturated with ammonia; on acidifying the filtered solution, a precipitate was obtained which was insoluble in water, ether and alcohol, but which crystallised from glacial acetic acid in small golden needles.

---

1 Berl. Ber., *17*, 459 (1884).
2 Soc., *53*, 143 (1888).
3 Stuart, Soc., *47*, 155 (1885).

Digitized by Google

Diese Angabe ist offenbar aus dem Gedächtnisse geschrieben, denn obwohl die gesuchte Säure nach diesem Verfahren in vorzüglicher Ausbeute entsteht, ist sie in der »filtrierten Lösung« nur spurenweise, dagegen fast vollständig im Filterrückstand enthalten.

Es empfiehlt sich, folgendermaßen zu arbeiten:

50 *g* *o*-Nitrobenzalmalonsäure werden mit 500 *g* Wasser und 50 cm^3 konzentriertem Ammoniak in einer großen Porzellanschale zum Sieden erhitzt, 500 *g* Eisenvitriol, der heiß mit 2 *l* Wasser in Lösung gebracht war, mit 350 cm^3 Ammoniak versetzt und hinzugegossen.

Man erhält eine halbe Stunde lang im schwachen Sieden, wobei der ursprünglich braune voluminöse Niederschlag schwarz und dichter wird. Nunmehr läßt man etwas abkühlen und fügt so lange unter Umrühren konzentrierte Salzsäure zu, bis das Eisen gelöst, die Flüssigkeit blutrot geworden und von einem schweren, gelben, kristallinischen Niederschlag erfüllt ist (offenbar die golden needles von Stuart). Nach mehrstündigem Stehenlassen saugt man ab und wäscht gut mit Wasser.

Der Niederschlag, welcher ein Eisensalz der Oxychinolincarbonsäure sein dürfte, wird in Kalilauge gelöst, vom ausgeschiedenen Eisenschlamm getrennt und heiß mit Essigsäure gefällt. So werden feine, farblose Nadeln erhalten, die indessen noch etwas Eisen zu enthalten pflegen und daher in gleicher Weise nochmals gereinigt werden müssen. Ausbeute: 36 *g*.

Die nunmehr ganz reine Säure lieferte bei der Titration den erwarteten Zahlenwert.

0·2284 *g* verbrauchten zur Neutralisation 12·2 cm^3 $^1/_{10}$ KOH.

	Berechnet für $C_{10}H_7O_3N$	Gefunden
Molekulargewicht	189	187

Die Säure erwies sich in allen Stücken als mit einer nach Friedländer und Göhring dargestellten identisch.

Digitized by Google

Methylester

— $COOCH_3$
— OH
N

Derselbe entsteht beim Kochen der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure nur äußerst langsam und in schlechter Ausbeute; besser, aber natürlich weniger ökonomisch, mittels Diazomethan. Aus Äther, worin er sehr schwer löslich ist, oder aus konzentrierter alkoholischer Lösung durch Fällen mit Wasser erhalten, bildet er lange Nadeln vom Schmelzpunkte 186°.

Methoxylbestimmung: 0·177 *g* gaben 0·203 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

Berechnet	Gefunden
15·2	15·2

Bei der nach Friedländer und Göhring (a. a. O.) durchgeführten Chlorierung wurde neben der Säure

— COOH
Cl
N

noch ein kaliunlöslicher Körper erhalten, dessen nähere Untersuchung in Arbeit ist. Wird die α-Chlorchinolin-β-Carbonsäure 5 Stunden lang mit überschüssigem Natriummethylat und Methylalkohol auf 100° erhitzt, so ist neben wenig regenerierter Oxysäure

Methoxychinolincarbonsäure

— COOH
— OCH_3
N

entstanden, die durch vorsichtigen Essigsäurezusatz gefällt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus möglichst wenig

Digitized by Google

Wasser und hierauf aus viel Äther gereinigt wird. Farblose. feine Nadeln vom Schmelzpunkte 182°.

0·216 *g* gaben 0·247 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	15·2	15·1

Wird die geschmolzene Säure unter Rückfluß in einem Metallbad erhitzt, so erstarrt sie bald über dem Schmelzpunkte wieder und bleibt alsdann bis über 330° fest.

Das mit Alkohol digerierte Reaktionsprodukt enthält neben geringen Mengen α-Methoxychinolin den schon von Friedländer beobachteten anhydridähnlichen Körper, welcher beim andauernden Kochen mit Lauge in die Oxysäure zurückverwandelt werden kann.

Das Rohprodukt wurde mit vollständig negativem Resultat auf *n*-Methylgehalt untersucht. Der alkoholische Extrakt erhielt auch keinen Oxysäureester.[1]

Was letzteren Körper anbelangt, so erwies er sich als sehr leicht, schon durch Kochen mit Wasser, verseifbar.

Er gleicht darin dem entsprechenden Pyridinderivate

— $COOCH_3$
— OH
N

welches ich mittels Diazomethan aus der Säure dargestellt und mit einem von Kirpal[2] bereits früher auf anderem Wege erhaltenen Präparat identisch gefunden habe.[3]

[1] Im Gegensatze hiezu wird die Methyläthersalicylsäure beim Erhitzen auf 260° in den isomeren Ester verwandelt: Lobry de Bruyn, Rec. *23*, 389 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie.

[3] Siehe auch meine vorhergehende Mitteilung.

Digitized by Google

Versuche mit α-Oxycinchoninsäure

COOH

—OH

N

Bekanntlich glaubte Claus[1] bei der Einwirkung von Alkali auf die Betaïne der Cinchoninsäure je zwei Säuren: Methylencinchoninsäure $COOH.C_9H_6N:CH_2$ und Methylencinchoxinsäure $C_{22}H_{18}O_5N_2$ sowie die entsprechenden Äthylderivate erhalten zu haben.

Nach Roser[2] tritt aber hier eine Art Cannizarro'scher Reaktion ein und die Claus'schen Säuren sind demnach als Methyl(Äthyl)dihydrocinchoninsäure und als Methyl(Äthyl)-chinoloncarbonsäure anzusprechen.

Decker[3] schreibt dazu: »Es scheint Roser, Claus und Gabriel entgangen zu sein, daß die sogenannte Äthylidencinchoninsäure[4] bereits vor längerer Zeit auf anderem Wege von Königs und Körner durch Umlagerung der α-Äthoxylcinchoninsäure dargestellt worden ist...... Allerdings wird die Säure von diesen Autoren als γ-Carboxäthylcarbostyril beschrieben, allein, nachdem später durch Knorr's Arbeit bekannt wurde, daß α-Methoxylepidin sich in *n*-Methyllepidon und durch Conrad und Limpach's Versuche, daß γ-Methoxylchinaldin sich in *n*-Methylchinaldon umlagert, ist wohl anzunehmen, daß ihr die Struktur einer *n*-Methyl-α-Chinolon-γ-Carbonsäure zukommt.«

Diese Ansicht hat gewiß viel Bestechendes, zumal wenn man noch die seither bekannt gewordenen Kynurinumlagerungen und die Haitinger-Lieben'sche Arbeit in Betracht zieht und weiter beachtet, daß die entsprechenden Schmelzpunkte der vier Substanzen sowohl in der Methyl- als auch in der Äthylreihe nahezu korrespondieren:

---

1 Ann., *270*, 335 (1892).

2 Ann., *272*, 226 (1893); *282*, 366 (1894).

3 J. pr., *47*, 228 (1893).

4 Soll heißen: Äthylidencinchoxinsäure.

Digitized by Google

γ-Carboxymethylcarbostyril, Schmelzpunkt 245° (Hans Meyer).

Methylchinoloncarbonsäure: 246° (Roser).

γ-Carboxäthylcarbostyril: 206 bis 207° (Königs und Körner).

Äthylidencinchoxinsäure: 206° (Claus).

Roser bemerkt[1] zu der Ausführung Decker's: »Ich würde den Schluß auf Identität beider Verbindungen auch schon gezogen haben, wenn nicht von der letzteren Verbindung Unlöslichkeit in Sodalösung angegeben wäre.«

Selbst letzteres Bedenken wurde indessen hinfällig, als ich bei erneuter Untersuchung fand, daß der Körper von Königs ebenso wie der durch Umlagerung von α-Methoxycinchoninsäure erhältliche in Sodalösung bei Zimmertemperatur langsam, beim Erhitzen aber rasch in Lösung geht; doch führte gerade dieser Versuch zur definitiven Entscheidung in dem Sinne, daß die Umlagerung faktisch nicht nach dem Schema

sondern nach

verläuft.

Denn diese Lösung in Soda verläuft nicht ohne Veränderung der Substanz, es tritt vielmehr Verseifung zu Oxycinchoninsäure ein, ein Verhalten, das Betaïne niemals zeigen.

[1] Ann., *282*, 367 (1894).

Digitized by Google

Ferner läßt eine Mischung dieser Umlagerungsprodukte mit den nach den üblichen Esterifizierungsmitteln erhaltenen, übrigens auch nach der Methoxylbestimmung[1] als Ester erkannten und in Amide überführbaren Oxycinchoninsäurederivate den Schmelzpunkt unverändert, während ein Zusatz von Claus-Roser'schen Säuren denselben um 20 bis 30° herabdrückt.

Die »Methylencinchoxinsäure«, Roser's *n*-Methylchinolon-γ-Carbonsäure, wurde außerdem durch Behandeln mit Thionylchlorid in ein schön kristallisierendes Chlorid übergeführt, das einen in schwach gelblichen Nadeln (aus Äther) kristallisierenden Ester vom Schmelzpunkte 122° liefert. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

Die Methoxyl- und Methylimidbestimmung lieferten den der Formel

$COOCH_3$

$=O$

NCH_3

entsprechenden Wert.

0·129 *g* gaben 0·1388 *g* AgJ (OCH_3) und 0·1334 *g* AgJ (*n*-CH_3).

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	14·3	14·2
n-CH_3	6·95	6·6

IV. Versuche mit α'-Oxynikotinsäure

COOH

HO N

α'-Chlornikotinsäure wurde mit überschüssigem Natriummethylat und Methylalkohol 4 Stunden lang im Autoklaven auf 110° erhitzt, das mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *26*, 1321 (1905).

Digitized by Google

mit verdünnter Essigsäure übersättigt und wieder konzentriert. Dabei konnte etwas regenerierte α'-Oxynikotinsäure abgetrennt werden. Aus dem eingeengten und erkalteten Filtrate schied sich die α'-Methoxynikotinsäure in kleinen Kristallen ab. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser und Aceton wurde sie in farblosen, glänzenden Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 173° erhalten.

0·182 *g* gaben 0·271 *g* AgJ.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3O	20·2	19·6

Beim Erhitzen unter Rückfluß bleibt die Substanz bis gegen 260° unverändert. Bei höherer Temperatur beginnt Gasentwicklung und die beim Erkalten erstarrende Substanz schmilzt nunmehr gegen 250° und enthält α'-Oxynikotinsäure.

Daneben sind nur geringe Mengen von α-Methoxypyridin nachweisbar. Die sämtlichen andern Substanzen, deren Bildung hier noch in Betracht käme:

$COOCH_3$ — HO — N $COOH$ — O — NCH_3

$COOCH_3$ — CH_3O — N $COOCH_3$ — O — NCH_3

sind bekannt;[1] keine derselben konnte aufgefunden werden.

Den α'-Methoxynikotinsäureester habe ich a. a. O. als Endprodukt der Einwirkung von Diazomethan auf α'-Oxynikotinsäure in geringer Menge erhalten, aber nicht näher charakterisieren können.[2]

[1] Hans Meyer, Monatshefte für Chemie, *22*, 440 (1901); *26*, 1318, 1320 (1905).

[2] Monatshefte für Chemie, *26*, 1320 (1905). An dieser Stelle ist infolge eines Druckfehlers der Schmelzpunkt 122° statt 42° angegeben.

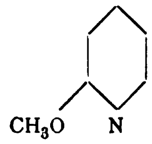
Digitized by Google

Weit leichter ist die Substanz durch Behandeln der Methoxynikotinsäure mit Diazomethan zu gewinnen. Der Ester ist außerordentlich kristallisationsfähig, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Er riecht, wie schon erwähnt, nach Anis, schmilzt bei 42° und siedet unzersetzt bei 256°. Er ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig.

Einige Zeit im geschlossenen Rohre auf 330° erhitzt, blieb der Ester vollkommen intakt und erstarrte nach dem Erkalten wieder sofort vollständig zu einer bei 40 bis 41° schmelzenden Kristallmasse.

Letzterer Versuch erschien überraschend, da die bisher untersuchten Methyläther, sofern sie bis zu dieser Temperatur unzersetzt bleiben, bei einer unter 320° liegenden Temperatur in *n*-alkylierte Isomere übergehen.

Pechmann und Baltzer haben zwar, wie schon weiter oben angeführt, das Methoxypyridin



nicht umlagern können, aber sie haben, in Anlehnung an die Lieben-Haitinger'schen Experimente, eine zu niedrige Temperatur — 230° — angewendet.

Hier ist übrigens der Versuch durch die relativ große Zersetzlichkeit des *n*-Methylpyridons begrenzt, welche ein Erhitzen über 290° verbietet.

Immerhin konnte ich bei Wiederholung des Pechmann-schen Versuches konstatieren, daß das α-Methoxypyridin beim Erhitzen auf 290° ein in Wasser viel leichter lösliches Produkt liefert, das neben Methoxyl- auch reichliche Mengen von *n*-Methyl enthält.

Allerdings konnte aus der Lösung kein einheitliches Quecksilbersalz erhalten werden, aber der Beweis einer Methylwanderung erscheint auch hier erbracht.

Digitized by Google

Faßt man die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich folgendes:

1. Methyl(Äthyl)äthersäuren der Pyridinreihe, deren Carboxyl in Orthostellung zur OCH_3-Gruppe steht, werden beim Erhitzen in alkylfreie Anhydride verwandelt. Als Nebenprodukt entsteht unter CO_2-Abspaltung alkyliertes Pyridon.

2. Methyl(Äthyl)äthersäuren der Metareihe gehen beim Erhitzen fast quantitativ in die isomeren Oxysäureester über. Als Nebenprodukt wird etwas freie Säure erhalten.

3. Methyläthersäuren der Parareihe werden beim Erhitzen unter Bildung freier Oxysäure zerlegt. Als Nebenprodukt entsteht etwas alkyliertes Pyridon.

4. In keinem Falle tritt also die sonst typische Wanderung des α-Methyls an den Stickstoff ein, wenn sich im Kerne noch eine Carboxylgruppe befindet: selbst wenn diese Carboxylgruppe verestert ist (Methoxynikotinsäureester), wird die Umlagerung verhindert.

Dieses Verhalten der Äthersäuren steht im direkten Gegensatze zu jenem der Estersäuren (Cinchomeronsäureester), in welchen die freie Carboxylgruppe der einzige Substituent zu sein scheint, der Betaïnbildung ermöglicht.

Digitized by Google

Eine neue quantitative Bestimmung des Fluors und über die Zusammensetzung des Eisenfluorids

von

Ernst Deussen.

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

I. Teil.

Literaturübersicht über Fluorbestimmungsmethoden.

1. Kobell, Journal für prakt. Chemie, *92*, 385 (1864).
   Ost, Berl. Ber., *26*, 151 (1893).
   Wislicenus H., Zeitschr. für angew. Chemie, 706 (1901).
2. Jannasch und Röttgen, *9*, 267 (1894).
3. Wöhler, Pogg. Annalen, *48*, 87 (1839).
   Weinland, Zeitschr. für anorg. Chemie, *21*, 45 (1899).
4. Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie, *5*, 190 (1866).
   Brandel, Lieb. Annalen, *213*, 2 (1882).
   Bullnheimer, Zeitschr. für angew. Chemie, 101 (1901).
5. Liversidge, Chem. News, *24*, 226.
   Penfield, Am. Chem. J., *1*, 27.
   Tammann, Zeitschr. für analyt. Chemie, *24*, 328 (1885).
   Bein, Zeitschr. für analyt. Chemie, *26*, 733 (1887).
   Lasne, Zeitschr. für analyt. Chemie, *28*, 348, und Bull. Soc. chim., *50*, 167.
   Offermann, Zeitschr. für angew. Chemie, 615 (1890).
   Carnot, Compt. rend., *114*, 750 (1892).
   Marchetti, Zeitschr. für anorg. Chemie, *10*, 66 (1895).
   Harker, Chem. News, *82*, 56 und 64 (1900).
   Burk, J. Am. Chem. Soc., *23*, 825 (1901).
   Treadwell und Koch, Zeitschr. für analyt. Chemie, *43*, 494 (1904).
6. Oettel, Zeitschr. für analyt. Chemie, *25*, 505 (1886).
   Hempel und Scheffler, Zeitschr. für anorg. Chemie, *20*, 1 (1899).

Digitized by Google

Eine Fluorbestimmungsmethode, die wohl geeignet sein dürfte, die bisherigen Methoden in manchen Fällen zu ersetzen oder zu ergänzen, besteht in der Hauptsache darin, daß die fluorhaltige Substanz zusammen mit reinem überschüssigen Calciumoxyd in zwei ineinandergefügten Platintiegeln von verschiedener Größe erhitzt und das entstandene Fluorcalcium nach Herauslösen des überschüssigen Kalkes zur Wägung gebracht wird. Diese Versuchsanordnung verdanke ich einer privaten Mitteilung des Herrn Dr. W. Lenz, welcher Ende der 1870er Jahre diese Methode benutzt hat, um in einigen von ihm dargestellten organischen Fluorverbindungen das Fluor quantitativ zu bestimmen.[1]

Bei meinen Arbeiten über die Einwirkung von Flußsäure auf Eisen und seine Oxydverbindungen[2] versuchte ich nach den Angaben von Scheurer-Kestner[3] aus dem Eisenfluorid Fe_2F_6 9aq. durch NH_3 ein Oxyfluorid darzustellen, welches die Formel $Fe_2O(HO)_3F$ besitzen sollte. Durch orientierende Versuche nach dieser Richtung überzeugte ich mich, daß die Verhältnisse komplizierter waren, als sie Scheurer-Kestner annimmt. Schon Gmelin-Kraut hat in seinem Handbuch der Chemie[4] darauf hingewiesen, daß die von dem genannten Forscher für das Oxyfluorid $Fe_2O(OH)_3F$ aufgestellte Formel nicht mit den von ihm gefundenen Analysenzahlen übereinstimmt. Folgende Tabelle zeigt zur Genüge den Rechenfehler von Scheurer-Kestner:

	Von Scheurer-Kestner		Die theoretischen Zahlen in richtiger Berechnung
	gefunden (im Mittel)	berechnet für $Fe_2O(OH)_3F$	
Fe	57·2	56·62	56·58
H_2O	10·55	9·6	9·09
F	—	9·09	9·596

Nach alldem hielt ich es für angebracht, die Zusammensetzung des Scheurer-Kestner'schen Eisenfluorids nachzuprüfen.

---

[1] Berl. Ber., *12*, 580 (1879).

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie, *44*, 300 und 408 (1895).

[3] Ann. de Chim. et de Phys., *68*, 472 (1863).

[4] III, 364.

Digitized by Google

Da mir bei diesen Arbeiten die Lenz'sche Fluorbestimmungsmethode ausgezeichnete Dienste leistete, will ich dieselbe zuerst besprechen und dann die Untersuchungen über das Eisenfluorid folgen lassen.

Die Lenz'sche quantitative Bestimmung von Fluor in einigen Fluoriden.

(Bearbeitet von Heinrich Keßler.)[1]

In einem Platintiegel von der Größe eines Fingerhutes wird die zu analysierende Substanz abgewogen, mit einer geringen Menge reinen Calciumoxyds[2] vermengt und dann der Tiegel bis zum Rande mit CaO gefüllt. Hierauf bringt man denselben in einen anderen, größeren Platintiegel derartig, daß der Boden des kleinen Tiegels nach oben zeigt und füllt den größeren Tiegel vollständig mit CaO an. Mittels eines Ringbrenners erhitzt man die ineinandergefügten Tiegel ganz allmählich bis zur beginnenden Rotglut. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt der beiden Tiegel in ein Becherglas von zirka 1 *l* Fassungsraum, löscht mit Wasser vorsichtig ab und gibt so lange verdünnte Essigsäure zu, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Darauf fügt man an Alkohol so viel hinzu, als der zehnte Teil der Flüssigkeit beträgt. Das Calciumfluorid wird nach mehreren Stunden abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure, der etwas Alkohol zugefügt ist, so lange gewaschen, bis sich mit Ammoniumoxalat keine sofort auftretende Calciumreaktion mehr zeigt. Nun wird in bekannter Weise das Calciumfluorid zur Wägung gebracht und zur Kontrolle in $CaSO_4$ übergeführt.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde der Fluorgehalt in einem reinen Natriumfluorid, welches aus Natriumbicarbonat und reiner, selbst dargestellter Flußsäure gewonnen wurde, und in Ammoniumfluorid (von Kahlbaum bezogen) bestimmt, welches zwecks Reinigung in der Kälte aus Wasser umkristallisiert wurde.

---

1 Siehe dessen Inauguraldissertation. Leipzig, 1906.

2 Es ist zweckmäßig, das Calciumoxyd selbst darzustellen.


Digitized by Google

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser quantitativen Bestimmungen zusammengestellt.

0·2069 g	NaF	gaben	0·1881 g	CaF_2	= 44·29% F (theor. = 45·183% F).
0·1952 g	»	»	0·1777 g	»	= 44·35% F.
0·2210 g	NH_4F	gaben	0·2288 g	CaF_2	= 50·438% F (theor. = 51·294% F).
0·1280 g	»	»	0·1326 g	»	= 50·469% F.
0·1288 g	»	»	0·1334 g	»	= 50·458% F.

Aus der Tabelle ergibt sich folgendes:

1. Der F-Gehalt wurde regelmäßig annähernd um 0·8% zu niedrig gefunden. In Anbetracht der Schwierigkeiten, die alle Fluorbestimmungen mehr oder weniger aufweisen, ist diese Differenz gering.

2. Das Fluorammon des Handels, welches häufig auch saures Fluorammon genannt wird, besitzt die Zusammensetzung NH_4F und nicht NH_4FFH.[1]

II. Teil.

Untersuchung über die Zusammensetzung des Scheurer-Kestner'schen Eisenfluorids Fe_2F_6 9 aq.

(Experimenteller Teil von H. Keßler bearbeitet.)

Die ersten Angaben über das Eisenfluorid rühren von Berzelius[2] und Scheurer-Kestner[3] her. Letzterer stellte es durch Auflösen von Fe in HF bei Gegenwart von HNO_3 dar; er gibt unter anderem an, daß das Salz bei 100° 14·2% H_2O (= 3 H_2O) verliert. Die von ihm gefundenen Analysenzahlen sind für:

	Gefunden	Berechnet
Fe	28·85	28·96
F	—	29·38
H_2O	41·70	41·66

Auf Grund dieser Zahlen kam Scheurer-Kestner zu der Formel Fe_2F_6 9 aq.

---

[1] Vergl. hiezu die Angaben in der Zeitschr. für anorg. Chemie, *44*, 340 (1905).

[2] Lehrbuch der Chemie von Berzelius.

[3] L. c.

Digitized by Google

Später haben Speranski und Peters[1] Leitfähigkeit, Molekulargewicht u. s. w. dieses Salzes bestimmt. Bei der Darstellung des Salzes richtete sich Peters nach den Angaben von Scheurer-Kestner und erhielt hiebei die oben erwähnte wasserärmere Verbindung Fe_2F_6 6 aq. Peters' Analysenzahlen sind folgende:

	Gefunden	Berechnet für Fe_2F_6 6 aq.
Fe	33·5	33·5
F	34·0	34·3
H_2O	32·1	32·2

Bei der Darstellung des Eisenfluorids verfuhr ich so, daß ich bald reinen Eisendraht in HF löste und bei Gegenwart von überschüssiger reiner HF mit HNO_3 oxydierte, bald Fe_2O_3 oder $Fe(OH)_3$ in HF löste und auch hier noch HNO_3 zugab, um eine möglichst vollkommene Oxydation herbeizuführen. Ich erhielt hiebei regelmäßig dasselbe Produkt mit denselben allgemeinen Eigenschaften.

Das Salz ist in dickeren Schichten fleischfarben bis rötlich, in dünnen Schichten und unter dem Mikroskop betrachtet weiß, beziehungsweise farblos. Die Kristalle zeigen Oktaederform und erleiden, auf 100° erhitzt, eine teilweise Zersetzung. Wird das Salz geglüht, so geht es unter Abgabe von H_2O und HF, wobei kleine Mengen unzersetzten Salzes sublimieren, in Eisenoxyd über. Die Literaturangaben über die Löslichkeit in kaltem und warmem Wasser und Alkohol decken sich mit meinen Beobachtungen. Dagegen lieferten die Untersuchungen über die Zusammensetzung ein anderes Resultat, wie aus dem folgenden hervorgeht.

Analysen.

1. Fe-Bestimmung.

Das Eisen wurde nach Verjagen der Flußsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure in bekannter Weise als Fe_2O_3 bestimmt.

---

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *26*, 223 (1898).

Digitized by Google

0·1359 *g*	Substanz	gaben	0·0652 *g*	Fe_2O_3	= 33·58 %	Fe
0·0802 *g*	»	»	0·0386 *g*	»	= 33·69 %	»
0·1655 *g*	»	»	0·0800 *g*	»	= 33·90 %	»
				Mittel	= 33·76 %	Fe

2. H_2O-Bestimmung.

Zu dem Zwecke wurde die Substanz in einem Kugelrohr mit sorgfältig getrocknetem Bleioxyd gemischt und im trockenen Luftstrom erhitzt. Das Wasser wurde in einem $CaCl_2$-Rohre aufgefangen und gewogen.

0·0779 *g*	Substanz	gaben	0·0280 *g*	H_2O	= 35·94 %
0·1162 *g*	»	»	0·0412 *g*	»	= 35·46 %
0·1262 *g*	»	»	0·0460 *g*	»	= 36·45 %
0·1446 *g*	»	»	0·0516 *g*	»	= 35·68 %
0·1407 *g*	»	»	0·0506 *g*	»	= 35·96 %
				Mittel	= 35·90 % H_2O

3. F-Bestimmung.

Das Fluor nach dem Vorgange von Weinland[1] mittels Normal-Kalilauge quantitativ zu bestimmen, war nicht angängig, da man hiebei völlig unbrauchbare Werte erhält. Die Bestimmung wurde nach der Lenz'schen Methode ausgeführt, die im vorliegenden Falle eine Ergänzung erfahren mußte, da ein Herauslösen des beim Glühen mit CaO entstandenen Fe_2O_3 mit verdünnter Essigsäure nicht durchführbar war. Der Gedanke lag nahe, das Herauslösen von Fe_2O_3 mit HF vorzunehmen, da ja das Lösungsvermögen dieser Säure ein so großes ist.[2] Zu dem Zwecke wurde der Glührückstand, aus $CaF_2+Fe_2O_3$ bestehend, zweimal mit mäßig verdünnter reiner HF auf dem Wasserbade fast bis zur Trockene eingedampft, wodurch das Fe_2O_3 in Lösung ging. Hierauf wurde mit Wasser aufgenommen, filtriert und zuerst mit einigen Tropfen erwärmter HF, dann

---

1 L. c.

2 Vergl. Zeitschr. für anorg. Chemie, *44*, 411 (1905), und Zeitschr. für angew. Chemie, 813 (1905).

Digitized by Google

mit wenig Wasser ausgewaschen.[1] Das gereinigte CaF_2 wurde schwach geglüht, gewogen und in $CaSO_4$ übergeführt.

0·1361 *g*	Substanz gaben	0·0826 *g*	CaF_2	= 29·57 % F
0·1100 *g*	» »	0·0672 *g*	»	= 29·76 % F
0·1008 *g*	» »	0·0617 *g*	»	= 29·82 % F
0·1472 *g*	» »	0·0904 *g*	»	= 29·92 % F
			Mittel	= 29·77 % F

Im Mittel wurde also gefunden für:

Fe	33·63 %
F	30·57 %[2]
H_2O	33·90 %
	100·10 %

Diesem Analysenbefund entspricht glatt die Formel:

$$Fe_3F_8\ 10\,aq.$$

Dieselbe verlangt für:

Fe	33·6 %
F	30·4 %
H_2O	36·0 %
	100·0 %

Formuliert man den chemischen Vorgang bei der Einwirkung von HF auf Fe_2O_3, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$\begin{array}{l} Fe=O \\ \quad \rangle O \\ Fe=O \\ Fe=O \\ \quad \rangle O \\ Fe=O \end{array} + 8\,HF = FeF_3 . FeF_3 . FeF_2 + FeO + 3\,H_2O + H_2O_2.$$

[1] Zur Filtration HF-haltiger Flüssigkeiten dienten Guttaperchatrichter.

[2] Unter Berücksichtigung einer Korrektur von 0·8: 29·77+0·8 = 30·57.

Digitized by Google

Tatsächlich gelang es, H_2O_2 nachzuweisen, und zwar mit frisch bereitetem Jodkaliumstärkepapier und mit Indigolösung. Da die Prüfung auf Ozon mit Tetrapapier negativ ausfiel, so ist dies ein Beweis wohl dafür, daß die eben erwähnten Reaktionen von Wasserstoffsuperoxyd herrührten.

Die Verbindung Fe_3F_8 10 aq. setzt ferner nach der oben gegebenen Formulierung das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen voraus, es kann sich also nicht, wie Scheurer-Kestner und Berzelius annahmen, um ein Ferrifluorid Fe_2F_6 handeln. Das zweiwertige Eisen in der Verbindung konnte qualitativ auf folgende Weise nachgewiesen werden:

Löst man in einem mit Bunsen'schem Ventil versehenen Kölbchen, in das man CO_2 einleitet, die Substanz in ausgekochter verdünnter H_2SO_4 und versetzt dann mit frisch bereiteter Ferricyankaliumlösung, so erhält man einen Niederschlag von Turnbullsblau.

Eine quantitative Bestimmung des zweiwertigen Eisens mittels $KMnO_4$ gelang nicht. Nur ein Drittel des nach der Formel zu erwartenden Gehaltes an zweiwertigem Eisen wurde gefunden. Diese Versuche sind also nur ein weiterer qualitativer Nachweis für das Vorhandensein von zweiwertigem Eisen.

Die Ferrireaktionen gibt die Verbindung erst nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure oder Essigsäure.

Nach alldem dürfte es hinlänglich bewiesen sein, daß das bisher in der Literatur als Fe_2F_6 9 aq. bekannte Salz eine Ferriferroverbindung von der summarischen Zusammensetzung F_3F_8 10 aq. ist.

Für die Komplexität des Salzes sprechen folgende Gründe: Die Ferriionen sind, wie erwähnt, erst nach Ansäuern nachweisbar. Die Leitfähigkeit in wässeriger Lösung ist nach Speranski und Peters[1] gering; das Molekulargewicht, nach der Gefrierpunktsmethode in wässeriger Lösung mittels eines Platinapparates von mir bestimmt, beträgt 161, beziehungsweise 165; die Theorie verlangt für Fe_3F_8 den Wert 320. Zur Zeit ist die Annahme sehr wahrscheinlich, daß diese Fluoreisenverbindung ein Ferrosalz einer komplexen Ferrifluorwasserstoffsäure ist.

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *26*, 223 (1898).

Digitized by Google

Herr Prof. Dr. A. Werner erteilt dieser Verbindung, wie er auf meine Anfrage gütigst mitteilte, folgende vorläufige Formel:

$$\left[\overset{\text{III}}{\mathrm{Fe}} \begin{matrix} (OH_2)_2 \\ F_4 \end{matrix}\right]_2 \left[\mathrm{Fe}\,(OH_2)_6\right].$$

Ersetzt man in der Verbindung Fe_3F_8 das Fluor durch Sauerstoff, so erhält man die Formel für Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4, ein weiterer Beweis für die Verwandtschaft von Fluor mit Sauerstoff.

Aus den angeführten Daten ergibt sich, daß die Flußsäure mit Eisenoxyd eine ganz anders zusammengesetzte Verbindung eingeht als die übrigen Halogenwasserstoffsäuren und insbesondere die Salzsäure. Die Sonderstellung der Flußsäure tritt wieder deutlich zu Tage.[1]

Nicht unerwähnt will ich lassen, daß das von Weinland und Köppen[2] dargestellte Ferri-Ferrofluorid $FeF_3 . FeF_2$ 7 aq. in seinen Eigenschaften ein von der Verbindung Fe_3F_8 10 aq. durchaus verschiedenes Verhalten zeigt, wie ich mich durch vergleichende Kontrollversuche überzeugen konnte und wie aus folgender Tabelle ersichtlich wird.

F_2F_5 7 aq.	Fe_3F_8 10 aq.
Erbsengelbe Kristalle von rhomboederähnlicher Form.	Farblose Kristalle von Oktaederform, in dickerer Schicht fleischfarben bis rötlich.
NH_3 fällt:	
schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat.	rotbraune fluorhaltige Fe-Verbindung.
Ferro- und Ferriionen:	
schon ohne Säurezusatz nachweisbar.	erst nach Säurezusatz nachweisbar.

[1] Vergl. hiezu meine Ausführungen in der Zeitschr. für anorg. Chemie, *49*, 300 (1906).

[2] Zeitschr. für anorg. Chemie, *22*, 266 (1900).

Digitized by Google

Ferrogehalt:

quantitativ mit $KMnO_4$ bestimmbar.	quantitativ nicht bestimmbar.

Zum Schlusse weise ich kurz darauf hin, daß mancherlei frühere Untersuchungen, die sich mit dem Eisenfluorid beschäftigten, einer Nachprüfung unterzogen werden müssen.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Klasse erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abteilungen,** welche **auch** einzeln bezogen werden können:

Abteilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Kristallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abteilung II a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abteilung II b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abteilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Tiere sowie aus jenem der theoretischen Medizin.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichnisse ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Alfred Hölder, k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler (Wien, I., Rothenthurmstraße 13), zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 14 K — 14 M.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Originalauszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 5 K — 5 M.

Digitized by Google

Digitized by Google

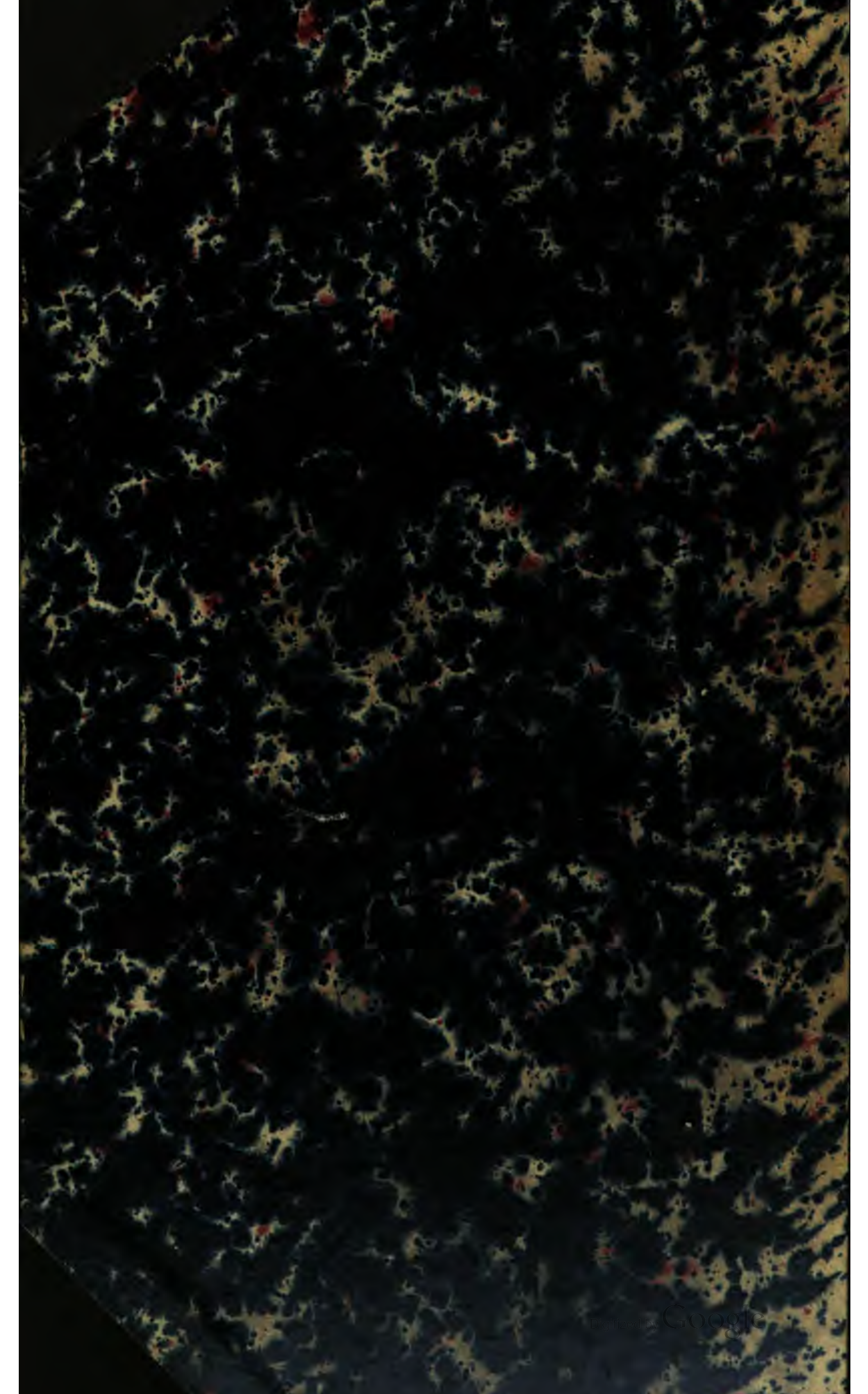
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 295 772

Digitized by Google


Digitized by Google